

**RÖNTGENOGRAPHISCHE UNTERSUCHUNGEN
AN AUSGEWÄHLTEN
METALLOORGANISCHEN VERBINDUNGEN**

Anh Thu Liu

1976



Digitized by the Internet Archive
in 2026

RÖNTGENOGRAPHISCHE UNTERSUCHUNGEN
AN AUSGEWÄHLTEN METALLORGANISCHEN VERBINDUNGEN

Inaugural - Dissertation
zur
Erlangung des Doktorgrades
des
Fachbereichs Chemie und Pharmazie
der
Ludwig-Maximilians-Universität
München



vorgelegt von
Anh Thu Liu geb. Bui thi
aus
Vu Xa, Vietnam

1976

Berichterstatter: 1. Dr. W. P. Fehlhammer
2. Prof. Dr. W. Beck



Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Januar 1973 bis August 1976 im Arbeitskreis von

Herrn Professor Dr. Wolfgang Beck
am Institut für Anorganische Chemie der Universität
München durchgeführt. Ihm sei an dieser Stelle für
die Aufgabenstellung, sein reges Interesse am Fort-
gang dieser Arbeit und die großzügige Überlassung
von Institutsmitteln herzlich gedankt.

Mein besonderer Dank gilt meinem Lehrer,

Herrn Dr. Wolf Peter Fehlhammer,
für seine intensive Anleitung in das Arbeitsgebiet und
die anregenden Diskussionen bei der Interpretation der
Ergebnisse.

Ferner möchte ich Herrn Dr. R. Huber und den Mitglie-
dern seines Arbeitskreises (Max-Planck-Institut für
Biochemie), Herrn C.K. Kalus und Herrn W. Schwarz
(Institut für Kristallographie), Herrn Dr. G. Huttner
und seinen Mitarbeitern (Anorganisch-Chemisches Labora-
torium der Technischen Universität) für die Bereitstel-
lung von Diffraktometer und für ihre freundliche Hilfe
bei der Datensammlung aufrichtig danken.

Herrn Dr. G. Huttner bin ich auch für wertvolle Hinweise
zu Dank verpflichtet.

...Oh, Lord, I pray, forgive me please,

My unsuccessful syntheses,

Thou know'st, of course - in Thy position -

I'm up against such competition ...

(Researchers' prayer,

A Random Walk in Science, S. 104)

Inhaltsverzeichnis

Einführung	1
I. Kristall- und Molekülstruktur von di- μ -sulfidobis(sulfidocyclopentadienylmolybdän (V))	
I.1 Einleitung	3
I.2 Experimentelles	5
I.3 Ergebnisse und Diskussion	13
II. Kristall- und Molekülstruktur von Octacarbonylbis(pentamethyldiazirin)dimolybdän(O)	
II.1 Einleitung	24
II.2 Experimentelles	27
II.3 Strukturbeschreibung und Diskussion	32
III. Kristall- und Molekülstruktur von Tetrakis(oxazolidin-2-yliden)palladium(II) dichlorid	
III.1 Einleitung	42
III.2 Experimenteller Teil	44
III.3 Ergebnisse	53
IV. Kristall- und Molekülstruktur von Penta-carbonyl(N-isocyan-2,6-dimethylpiperidin)chrom(O)	

IV.1	Einleitung	65
IV.2	Experimenteller Teil	67
IV.3	Ergebnisse und Strukturbeschreibung	70
V.	Absolute Konfiguration eines h^5 -Cyclopentadienyldicarbonylmolybdän-Chelat-Komplexes	
V.1	Einleitung	74
V.2	Strukturbestimmung	76
V.3	Diskussion	77
	Zusammenfassung	95
	Anhang	100

Verwendete Wellenlängen

Cu-K α -Strahlung	$\lambda = 1.5418\text{\AA}$
Mo-K α -Strahlung	$\lambda = 0.71069\text{\AA}$

Abkürzungen

Me	Methyl	Az	Aziridin
Et	Äthyl	dtc	Dithiocarbamat
^t Bu	Tertiärbutyl	edta	Äthylendiamintetraacetat
Ph	Phenyl	THF	Tetrahydrofuran
Cp	Cyclopentadienyl	M	Metall
en	Äthylendiamin	L	Ligand
pz	Pyrazolyl	B	Brückenatom

EINFÜHRUNG

Zur Konstitutionsermittlung unbekannter Verbindungen werden neben dem chemischen Strukturbeweis zunehmend physikalische Methoden herangezogen. Die als aufwendig geltende Technik der Röntgenbeugung blieb jedoch - im Gegensatz etwa zu IR- und UV-spektroskopischen Messungen oder Kernresonanzuntersuchungen - lange Zeit nur wenigen speziellen Anwendungsgebieten vorbehalten. Erst die stürmische Entwicklung auf dem Gebiet der Datenverarbeitung hat die Röntgenstrukturanalyse fast zur Routinemethode werden lassen. Viele Probleme in der metallorganischen Chemie lassen sich nunmehr auch röntgenographisch in angemessener Zeit lösen. Durch ihre eindeutige Strukturaussage ist diese Methode wie keine andere geeignet, einen tiefen Einblick auch in komplexere Bindungsverhältnisse zu vermitteln, oder gar Rückschlüsse auf den sterischen Ablauf von chemischen Reaktionen zu ermöglichen.

Die Bindungsverhältnisse, besonders in metallorganischen Verbindungen mit mehr als einem Metallatom pro Molekül, blieben für die Chemiker zunächst rätselhaft. In vielen dieser sogenannten "metal clusters" erreichen die Metalle nicht Edelgaskonfiguration. Erst durch die hauptsächlich von Dahl und Mitarbeitern durchgeführten systematischen Strukturbestimmungen solcher Verbindungen wurden detaillierte Informationen über die Art der Metall-Metall

Wechselwirkung gewonnen, die sich oft nicht mehr mit klassischen Bindungsvorstellungen vereinbaren läßt. Die im folgenden besprochenen zweikernigen Molybdänkomplexe $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Mo}_2\text{S}_4$ und $[(\text{CO})_4\text{MoN}_2\text{C}_6\text{H}_{10}]_2$ entstammen diesem Problemkreis.

Ein anderer aktueller Aspekt der metallorganischen Chemie ist die Komplexstabilisierung von Molekülen, die frei nur als reaktive Zwischenstufen auftreten, oder infolge ihrer Labilität schwer handhabbar sind. Anhand von zwei Beispielen, einem Komplex mit vier Carbenliganden $[\text{Pd}(\overline{\text{CNHCH}_2\text{CH}_2\text{O}})_4]\text{Cl}_2$ und einer N-Isocyanid-Metallverbindung $(\text{CO})_5\text{CrC}\overline{\text{NNCHCH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CHCH}_3}$ wird dieser Stabilisierungseffekt durch Koordination diskutiert.

Gerade für den präparativ arbeitenden Chemiker ist es von außerordentlichem Interesse, Einblicke in den Mechanismus einer Reaktion zu gewinnen, um Reaktionsprodukte vorausplanen und Reaktionsbedingungen optimieren zu können. Durch die Bestimmung der molekularen Struktur eines Aminoacylkomplexes $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\overline{\text{MoCOCH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{NH}(\text{CH}_3)}$ und der absoluten Konfiguration an seinen vier chiralen Zentren gelingt es, die Stereospezifität der Komplexbildung nachzuweisen und eine plausible Stereochemie des Reaktionsablaufs zu entwickeln.

I. Kristall - und Molekülstruktur von di-^M-sulfido-bis(sulfido-h⁵-cyclopentadienylmolybdän(V)).

I.1 Einleitung

Schwefelliganden können in metallorganischen Cluster-systemen vielfältige Bindungsfunktionen erfüllen. Insbesondere durch Arbeiten L.F. Dahls wurde eine Reihe solcher Verbindungen synthetisch und strukturanalytisch erschlossen, in denen der Schwefel zwischen 1 und 6 Valenzelektronen zur Bindung an Metallatome heranzieht¹⁻¹⁰⁾. Besonders vielseitig als Metallbindungspartner ist z.B. das nackte S-Atom, wenngleich es in metallorganischen Komplexverbindungen bisher ausschließlich als Brückenligand angetroffen wurde.

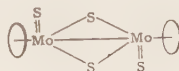
- 1) P.J. Vergamini, H. Vahrenkamp und L.F.Dahl, J.Am. Chem.Soc. 93,6327 (1971)
- 2) P.J. Vergamini, H. Vahrenkamp und L.F. Dahl, J.Am. Chem.Soc. 93,6326 (1971)
- 3) H.Vahrenkamp, V.A. Uchtman und L.F.Dahl, J.Am.Chem. Soc. 90, 3272 (1968)
- 4) V.A. Uchtman und L.F. Dahl, J.Am.Chem.Soc. 91,3756 (1969)
- 5) C.H.Weil und L.F.Dahl, Inorg.Chem. 6, 1229 (1967)
- 6) C.H.Weil und L.F.Dahl, unveröffentlicht
- 7) C.H.Weil, G.R. Wilkes, P.M.Treichel und L.F.Dahl, Inorg. Chem. 5, 900 (1966)
- 8) D.L.Stevenson u. L.F.Dahl, J. Am.Chem.Soc. 89,3721(1967)
- 9) J.M. Coleman, A.Wojcicki, P.J. Pollick u. L.F.Dahl, Inorg.Chem. 6, 1236 (1967)
- 10) L.F. Dahl, W.R. Costello und R.B. King, J.Am. Chem.Soc. 90, 5422 (1968)

Hier vermag es jedoch - wie jeweils durch Röntgenstrukturanalysen belegt ist - als Zweielektronendonator zwei Metalle¹⁾, als Vierelektronendonator zwei⁸⁾, drei^{1,3-5)} oder vier Metalle⁶⁾, oder als Sechselektronendonator vier Metallatome^{2,9)} zu verbrücken.

Für die beiden isomeren Molybdän - Schwefel Komplexe der Zusammensetzung $(C_5H_5)_2Mo_2S_4$ (1) bzw. (2), die aus $h^5-C_5H_5MoH(CO)_2[P(OC_6H_5)_3]$ (3) bzw. $h^5-C_5H_5MoH(CO)_3$ (4) und Propylensulfid (5) erhalten wurden, postulierten Beck und Danzer¹¹⁾ die Strukturen (I) und (II).



(I)



(II)

Beide Strukturvorschläge enthalten neue Varianten von Schwefelatom-Metallbindungen, deren röntgenographische Absicherung wünschenswert war.

Molybdän - Schwefel Komplexe haben in jüngster Zeit als mögliche Modellsubstanzen für einige Enzyme, die biologisch - aktive Übergangsmetalle wie Molybdän zusammen mit Schwefelliganden enthalten, beträchtliches Interesse erfahren, so daß Strukturuntersuchungen an diesen neuartigen Clustermolekülen auch von dieser Seite her lohnend erschienen.

11) W.Beck, W.Danzer u. G.Thiel, Angew.Chem. 14, 625 (1973)

Im folgenden wird über die Struktur des schwarzen Isomeren (1) berichtet, das sich als erste metallorganische Verbindung mit terminal koordinierten Schwefelatomen erwies.

I.2 Experimentelles

Kristalldaten und Intensitätsmessung

Geeignete Kristalle für die Röntgenstrukturuntersuchung wurden aus der Umsetzung von (3) mit (5) in THF im Verhältnis 1 : 3 gewonnen^{11a)}. Weissenberg - bzw. Buerger - Präzessionsaufnahmen der $hk0$ - $hk2$ - ($Cu-K\alpha$) bzw. $Ok1$ - $2kl$ - und $h0l$ - $h2l$ - Schichten ($Mo-K\alpha$) zeigen systematische Auslöschungen für $\{Ok1\} : k=2n+1$, $\{h0l\} : l=2n+1$ und $\{hk0\} : h=2n+1$, die eindeutig die orthorhombische Raumgruppe $Pbca$ (D_{2h}^{15} , Nr. 61)^{12a)} festlegen. Aus den Aufnahmen der nullten Ebenen lassen sich ungefähre Gitterkonstanten ($a=11.28, b=9.56, c=12.28\text{\AA}$) entnehmen.

- 11a) Die untersuchten Kristalle wurden von Herrn Dr. W.Danzer zur Verfügung gestellt.
- 12) "International Tables for X-Ray Crystallography", the Kynoch Press. Birmingham, England:
 - a) Vol I, 1969;
 - b) Vol. III, 1968, S. 166;
 - c) Vol. III, 1968, S. 215.

Die Kristalldichte wurde nach der Schwebemethode zu $d_{\text{gem}} = 2.20 \text{ g cm}^{-3}$ bestimmt; die Elementarzelle enthält demnach acht Formeleinheiten $\text{C}_5\text{H}_5\text{MoS}_2$.

Für die Datensammlung wurde ein schwarzes, rautenförmiges Blättchen mit den Abmessungen $0.16 \times 0.18 \times 0.06 \text{ mm}$ längs der c-Achse auf ein Siemens AED - Diffraktometer montiert. Orientierungsmatrix und genaue Zellparameter (Tab. 1) ergaben sich durch Rechnung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate¹³⁾ aus 54 sorgfältig zentrierten, vorzugsweise hoch indizierten Reflexen. Die integrierten Reflexintensitäten der Oktanten hkl und $\bar{h}\bar{k}l$ wurden im Bereich von $3.0^\circ \leq \theta \leq 30.0^\circ$ gemessen. Die Intensitätswerte der gemessenen Reflexe wurden nach Lorentz - und Polarisationskorrektur in Strukturfaktoren umgerechnet¹⁴⁾. Bei einem linearen Absorptionskoeffizienten für (1) von $\mu = 24.2 \text{ cm}^{-1}$ (Mo-K_α)^{12b)} wurde eine Absorptionskorrektur nach Kopfmann und Huber¹⁵⁾ durchgeführt.

-
- 13) "New Angset" : A.S.Foust, Ph.D.Thesis, University of Wisconsin, Madison.
 - 14) AED-Programm, Kristallographisches Institut der Universität München.
 - 15) G.Kopfman und R.Huber, Acta Cryst.A 24, 348 (1968).
Herrn Dr. H. Fehlhammer danken wir herzlich für die Durchführung der Absorptionskorrekturen.

Tab. 1 : Kristalldaten von $C_{10}H_{10}Mo_2S_4(1)$, Molmasse 450.22

$$\begin{aligned}
 a &= 11.261(1)\text{\AA} & V &= 1323.8(4)\text{\AA}^3 & d_{\text{gem}} &= 2.20\text{ gcm}^{-3} \\
 b &= 9.570(1)\text{\AA} & \text{Pbca(orthorhombisch)} & & d_{\text{rönt}} &= 2.267\text{ gcm}^{-3} \\
 c &= 12.284(1)\text{\AA} & \rho^M &= 24.2\text{cm}^{-1}(\text{Mo-K}\alpha) & Z &= 4
 \end{aligned}$$

Strukturverfeinerung

Nach Datenreduktion und Mittelung¹⁶⁾ über die mehrfach gemessenen Reflexe verblieben 1382 beobachtete ($Q=0.75$, s.Anhang) unabhängige Strukturfaktoren, die die Grundlage für die Strukturanalyse bilden. Hiervon wurden zunächst 655 starke Reflexe ($F > 10 \sigma(F)$) mit $\theta > 5^\circ$ ausgewählt.

Aus einer dreidimensionalen Patterson - Synthese wurden die Lageparameter der Schweratome (Mo,S) ermittelt und anschließend verfeinert. Eine darauffolgende Fourier-Synthese ließ die Lagen der fünf Kohlenstoffatome erkennen. Die isotrope Verfeinerung sämtlicher Atome brachte den Übereinstimmungsfaktor auf $R = 0.10$. Die blockweise Verfeinerung mit anisotropen Temperaturfaktoren für Mo und S führte zu $R_1 = 0.080$, ein weiterer Rechengang senkte

16) Programm TRANS, eigene Version (s. Anhang).

den R - Faktor auf 0.07^{17,18)}. Da hierbei die C-C Abstände im Cyclopentadienylliganden über einen weiten Bereich streuten (1.32-1.42 Å), wurde versuchsweise der C₅H₅-Ring als "rigid body"¹⁹⁾ mit idealer pentagonaler Symmetrie (D_{5h} , $d_{C-C} = 1.385$ Å, $d_{C-H} = 0.95$ Å²⁰⁾) in die Rechnung²¹⁾ eingesetzt. In jedem Zyklus wurden die sechs Parameter (drei Koordinaten des Mittelpunkts und drei Orientierungswinkel) des C₅-Rings sowie die individuellen Temperaturfaktoren der C-Atome variiert.

-
- 17) Herrn Dr. G. Huttner (Anorganisch-Chemisches Laboratorium der Technischen Universität München) danken wir herzlich für die Überlassung des Programmsystems "TUMXR".
- 18) Die Streufaktorkurven stammen aus einer Arbeit von Hanson et.al. : H.P. Hanson, F. Herman, J.D. Lea u. S. Skillman, *Acta Cryst.* 17, 1040 (1965).
- 19) "MIRAGE": A Program for the manipulation of atomic coordinates, J.C. Calabrese, Dept. of Chemistry, University of Wisconsin, Madison
- 20) Im Gegensatz zu der üblicherweise angenommenen C-H Bindungslänge von 1.08 Å, wie sie z.B. aus Neutronen- und Elektronenbeugungsexperimenten resultiert, beträgt der röntgenographisch ermittelte Wert nur etwa 0.95 Å. Diese erhebliche Bindungsverkürzung erklärt sich daraus, daß die Maxima der Elektronendichte nicht mit den Kernen zusammenfallen, sondern etwas aufeinander zu bewegt sind. Vgl.: M.R. Churchill, *Inorg. Chem.* 12, 1213 (1973)
- 21) ORFLS: " A Fortran Crystallographic Least-Squares Program", ORNL-TM-305, Oak Ridge National Laboratory, 1963. ORFLSD - Version: L.F. Dahl, University of Wisconsin, Madison.

Die Lagen der H - Atome ($B=8\text{\AA}^2$) wurden im Anschluß an jeden Verfeinerungsgang neu berechnet¹⁹⁾. Bei einem Verfeinerungsstand von $R_1=0.051$, $R_w=0.045$ wurden Korrekturfaktoren für die anomale Dispersion^{12c)} der Mo - und S-Atome eingeführt und die "rigid body"-Beschränkung für den Cyclopentadienylring aufgehoben. Ein weiterer Rechengang mit isotropen Temperaturfaktoren für die Kohlenstoffatome erbrachte die Übereinstimmungswerte $R_1=0.048$ und $R_w=0.043$.

Der Versuch einer vollständig - anisotropen Verfeinerung führte bei dem ungünstigen Parameter/Daten - Verhältnis von 1:9 zu einem nicht-positivdefiniten Temperatúrausdruck für ein Kohlenstoffatom. Weitere voll-anisotrope Verfeinerungen wurden daher mit dem gesamten Datensatz durchgeführt, wodurch sich die Schweratomlagen nicht mehr änderten, die Unterschiede in den C-C Abständen im Cyclopentadienylring jedoch kleiner wurden ($1.33\text{-}1.40\text{\AA}$). Der gewichtete R-Wert beträgt jetzt $R_w=0.044$, der R_1 -Wert ist auf 0.094 gestiegen (1). Dennoch ist anzunehmen, daß die in diesem letzten Zyklus unter Einbeziehung der schwachen Reflexe erhaltenen Atomparameter (Tab. 2) den wahren Strukturverhältnissen am besten entsprechen²²⁾.

22) F.L. Hirschfeld u. D. Rabinovich, Acta Cryst. A 29, 510 (1973)

Tab. 2: Atomparameter für di- μ -sulfido-bis-(sulfido-h⁵-cyclopentadienylmolybdän (V))

Atom	x/a	y/b	z/c	B.-Anisotrope Temperaturparameter b, c ($\times 10^6$)					
				b_{11}	b_{22}	b_{33}	b_{12}	b_{13}	b_{23}
Mo	40172	120470	62292	4814	4010	3609	366	332	-136
S1	-119346	-24433	94241	5771	6796	4477	-711	1764	-603
S2	166243	72819	187749	7202	10314	5192	988	-1354	81
C1	90669	357776	56893	8557	2685	22466	-1130	-1718	-784
C2	3278	341112	137319	25729	6199	3106	6474	-1652	-2296
C3	-96595	301928	83885	8771	7953	17991	4076	2329	-1465
C4	-75323	295667	-22468	15252	6105	8745	1439	-7770	-828
C5	37928	330007	-39784	26428	4716	7016	1142	3941	355
CENT ^{d)}	-8010	325300	43170	^a Die Lageparameter für Wasserstoffatome wurden nicht verfeinert.					
H1	171030	383610	69120	^b Die anisotropen Temperaturfaktoren sind definiert nach:					
H2	13360	354860	213360	$T = \exp(-h^2 b_{11} + k^2 b_{22} + l^2 b_{33} + 2hkb_{12} + 2hlb_{13} + 2klb_{23})$.					
H3	-170480	282060	117860	^c Der isotrope Temperaturfaktor $B = 8\text{\AA}^2$ wurde für					
H4	-131290	270910	-77040	alle Wasserstoffatome eingesetzt.					
H5	75960	334440	-108740	^d CENT=Schwerpunkt des Cyclopentadienylrings.					

Tab. 3: Intramolekulare Abstände ($\text{\AA}$)^a und Winkel ($^\circ$)^a.

(Die eingeklammerten Zahlen bezeichnen die Standardabweichungen in Einheiten der letzten Dezimalstelle)

Mo- C1	2.342(15)	C1- C2	1.403(32)
Mo- C2	2.341(15)	C2- C3	1.355(33)
Mo- C3	2.336(17)	C3- C4	1.329(33)
Mo- C4	2.364(13)	C4- C5	1.334(33)
Mo- C5	2.365(17)	C5- C1	1.354(34)
Mittel	2.350	Mittel	1.355
Mo-Cent	2.407	S1..S2	3.539
Mo-S1	2.303(3)	S1..S1'	3.578
Mo-S1'	2.310(4)	S1'.S2	3.534
Mo-S2	2.144(4)	Cent..S1	3.629
Mo-Mo'	2.912(2)	Cent..S1'	3.633
		Cent..S2	3.583
Mo-S1-Mo'	78.27(12)	C5-C1-C2	106.7(19)
S1-Mo-S1'	101.73(12)	C1-C2-C3	105.8(21)
S1-Mo-S2	105.41(17)	C2-C3-C4	109.8(21)
S1'Mo-S2	104.96(16)	C3-C4-C5	108.5(19)
S1-Mo-Cent	112.92	C4-C5-C1	109.1(21)
S1'Mo-Cent	112.81		
S2-Mo-Cent	117.48	S2-Mo-Mo'	114.52(12)

^aCent = Schwerpunkt des Cyclopentadienylrings

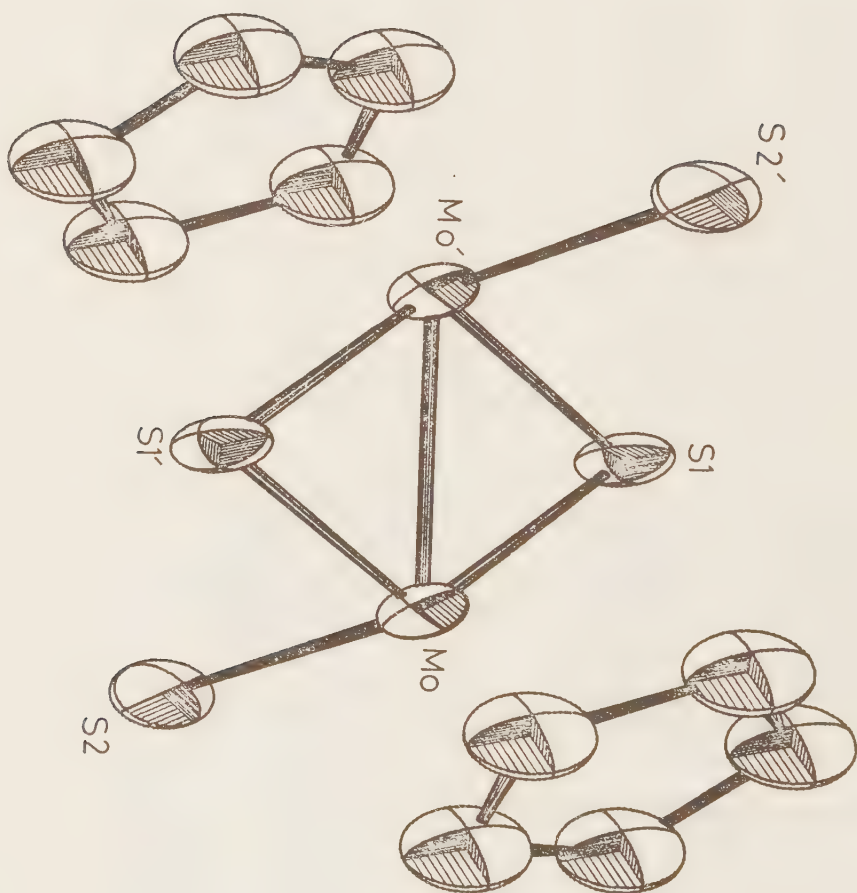


Abb. 1

DI- M -SULFIDO-BIS (SULFIDOCYCLOPENTADIENYLMOLYBDAEN)

Die abschließende Restelektronendichtesynthese zeigte Extremwerte bis zu $+ 1.5 \text{ eÅ}^{-3}$; dabei wurden in der Nähe der Schweratome die höchsten Werte beobachtet.

I.3 Ergebnisse und Diskussion

Die Molekülgeometrie

Das Kristallgitter von (1) baut sich aus diskreten zweikernigen Molekülen auf (Abb. 4)²³⁾. Abb. 1 gibt die Struktur des dimeren Moleküls wieder, das ein kristallographisches Inversionszentrum enthält. Die beiden Molybdänatome bilden infolgedessen mit den Brückenschwefelatomen einen planaren Vierring. Betrachtet man die Cyclopentadienylgruppe als kreisförmiges Gebilde, dann besitzt das idealisierte Molekül eine $C_{2h}-(2/m)$ - Symmetrie. Die zweizählige Achse verbindet die Schwefelbrückenatome und steht senkrecht auf der idealisierten Spiegelebene, die die Metall- und die endständigen Schwefelatome enthält und die Cyclopentadienylringe halbiert. Bis ins Detail die gleiche Molekülgeometrie (kristallographisches Symmetriezentrum und idealisierte C_{2h} -Symmetrie) zeigen $(C_5H_5MoO)_2S_2$ (6)⁸⁾ und $Mo_2[NC(CH_3)_3]_2^-$

23) ORTEP, C.K.Johnson, Report ORNL-3794, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee.
Herrn Dr. H.A. Graf danken wir für die Überlassung dieses Zeichenprogramms.

$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2 (\mu\text{-S})_2$ (7)²⁴⁾, die in den Raumgruppen $P\bar{1}$ bzw. $P2_1/n$ kristallisieren.

Die Metall - Metall Bindung

In der vorliegenden zweikernigen Metallkomplexverbindung ist jedes Molybdänatom von drei Schwefel- und einem Cyclopentadienylliganden umgeben, so daß ein verzerrtes Oktaeder resultiert. Die gemeinsame Oktaederkante (zugleich pseudo - zweizählige Achse) wird von einer direkten Bindung zwischen den Zentralatomen halbiert. Die Annahme einer Metall - Metall Bindung basiert auf dem relativ kurzen Mo-Mo Abstand von 2.91 Å (Tab. 3), sowie insbesondere auf dem kleinen Mo-S-Mo Winkel (78.3°) und dem diamagnetischen Verhalten der Verbindung, die zwei d^1 -Metalle enthält.

Mo-Mo Bindungslängen können in einem sehr weiten Bereich variieren. Überraschenderweise werden gerade für Komplexverbindungen wie $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_3]_2$ ²⁵⁾, $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{-Mo}_2(\text{CO})_5\text{CNCH}_3$ ²⁶⁾, $(i\text{-C}_3\text{H}_7)(\text{CH}_3)_2(\text{C}_{10}\text{H}_5)\text{Mo}_2(\text{CO})_6$ ²⁷⁾, in

24) L.F. Dahl, P.D. Frisch u. G.R. Gust, J. Less Common Met. 36, 255 (1974)

25) F.C. Wilson u. D.P. Shoemaker, J. Chem. Phys. 27, 80 (1957)

26) R.D. Adams, M. Brice u. F.A. Cotton, J. Am. Chem. Soc. 95, 6594 (1973)

27) M.R. Churchill u. P.H. Bird, Inorg. Chem. 7, 1546 (1968)

denen die Molekülhälften ausschließlich durch Metall-Metallbindungen zusammengehalten werden, mit $d_{\text{Mo-Mo}} = 3.22, 3.23$ bzw. $3.27 \text{ \AA}$ die bisher längsten Mo-Mo Abstände gefunden. Eine extrem kurze Mo-Mo Bindung ($2.11 \text{ \AA}$) liegt im $[\text{Mo}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2]_2^{28)}$ vor. Dagegen fallen alle bisher bestimmten Mo-Mo Bindungslängen in disulfido - verbrückten Molybdän (V)- Verbindungen in den sehr engen Bereich von $2.80 - 2.92 \text{ \AA}$ (Tab. 4).

Es hat sich wiederholt gezeigt, daß in verbrückten Metallkomplexen aus einem kurzen Metall - Metallabstand allein nicht mit Sicherheit auf das Vorliegen einer Metall - Metallbindung geschlossen werden kann²⁹⁾. Vielmehr wird die Gesamtgeometrie eines solchen Moleküls (und damit auch der Abstand zwischen den Metallatomen) stark von der Größe und der Elektronegativität der Brückenatome mitbestimmt. So wurden z.B. im Anion $[\text{Pd}_2(\text{N}_3)_6]^{2-}$ relativ kurze nicht bindende Pd... Pd ($3.14 \text{ \AA}$) und N...N ($2.49 \text{ \AA}$) Abstände³⁰⁾ beobachtet, die offensichtlich durch die kleinen N-Brückenatome bedingt sind. Ein Weiterauseinanderrücken der Palladiumatome würde eine noch stärkere Winkeldeformation am Palladium ($\angle \text{N-Pd-N} = 76.8^\circ$) fordern.

28) D. Lawton u. R. Mason, J. Am. Chem. Soc. 87, 921 (1965)

29) L.F. Dahl, E.R. de Gil u. R.D. Feltham, J. Am. Chem. Soc. 91, 1653 (1969)

30) W.P. Fehlhammer u. L.F. Dahl, J. Am. Chem. Soc. 94, 3377 (1972)

Tab.4 Die Geometrie von Mo_2S_2 - Einheiten in einigen Molybdän (V) - Verbindungen

Verbindung	Lit.	$d_{\text{Mo-Mo}}$ (Å)	$d_{\text{Mo-S}}$ (Å)	$\angle \text{Mo-S-Mo (O)}$	$\angle \text{S-Mo-S (O)}$	Dieder- winkel (o) des Molybdäns	Koordination
$[\text{C}_5\text{H}_5\text{MoS}]_2\text{S}_2$	a	2.91	2.305	78.3	101.7	180	oktaedrisch
$[\text{C}_5\text{H}_5\text{MoO}]_2\text{S}_2$	8	2.89	2.320	77.3	102.7	180	oktaedrisch
$(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Mo}_2\text{S}_2[\text{NC}(\text{CH}_3)_3]_2$	23	2.92	2.340	77.1	102.9	180	oktaedrisch
$[(\text{C}_4\text{H}_8\text{NO}_2\text{S})\text{MoO}]_2\text{S}_2$	b	2.80	2.310	74.8	101.8	149.1	trigonalbi- pyramidal
$[\text{Mo}_2\text{S}_2\text{O}_2(\text{edta})]^{2-}$	c	2.80	2.290	75.0	102.1	152.3	oktaedrisch
$[(n\text{-Bu}_2\text{dtc})\text{MoS}]_2\text{S}_2$	37	2.80	2.310	74.7	101.8	148.1	tetragonal- pyramidal
$\text{Mo}_2\text{S}_2\text{O}_2$ histidin ₂	d	2.82	2.320	74.8	103.5	160.9	oktaedrisch
$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{Mo}_2\text{N}_2\text{Na}_2\text{O}_6\text{S}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	35	2.82	2.330	75.0	103.0	156	oktaedrisch

16

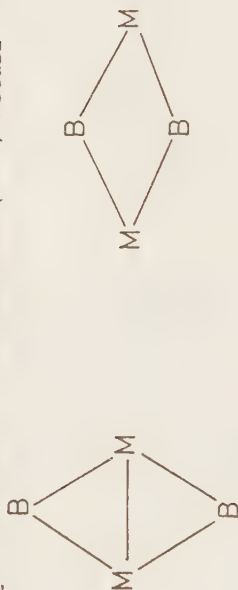
a diese Arbeit; ^bM.G.B. Drew u. A. Kay, J.Chem.Soc. A, 1851 (1971); ^cB. Spivack u. Z.Dori, J. Chem. Soc. Dalton, 1173 (1973); ^dB.Spivack, A.P. Gaughan u. Z. Dori, J. Am.Chem. Soc. 93, 5265 (1971).

Andere planare M_2B_2 -Ringsysteme ohne M-M Wechselwirkung, die spitze Winkel am Metall und stumpfe Winkel am Brückenatom aufweisen, sind in Abb. 2 (IIIa) aufgeführt.

Dagegen weist der im vorliegenden Fall aufgeweitete Winkel am Molybdänatom ($\angle S\text{ I-Mo-S I}' = 101.7^\circ$) auf eine bindende Wechselwirkung der Metallatome hin. Diese geometrischen Verhältnisse (IIIb) werden ausnahmslos in allen Molekülen mit Mo_2S_2 -Einheiten vorgefunden, wobei verschiedentlich eine Faltung des Vierrings längs der S...S Verbindungslinie beobachtet wird, die eine zusätzliche Annäherung der Metallatome ohne noch weitergehende S-M-S Winkeldeformation gestattet (vgl. Tab. 4).

Offensichtlich wird das Ausmaß der M-M Wechselwirkung und damit die Art der Deformation des M_2S_2 -Systems von der Restligandensphäre diktiert. Es erscheint plausibel, daß starke Donatoren wie der Cyclopentadienylligand die Elektronendichte am Molybdän so weit erhöhen, daß die Metall - Metall Bindung geschwächt wird. Im Einklang hiermit weisen die elektronisch äquivalenten Cyclopentadienylkomplexe des Typs $[(\eta^5-C_5H_5)MoX]_2S_2$ ($X=NC(CH_3)_3, O, S$) generell die längeren Mo - Mo Bindungen auf ($\bar{d}_{Mo-Mo} = 2.91 \text{ \AA}$) und besitzen dementsprechend planare Mo_2S_2 -Vierringe (Tab. 4).

Abb. 2: M_2B_2 Systeme mit (IIIa) und ohne (IIIb) Metall - Metallwechselwirkung



Verbindung	III a				III b		
	B	Lit	Δ BMB [°]	Δ MBM [°]	d_{M-M} [Å]	d_{M-B} [Å]	$d_{M...M}$ [Å]
$[(h^5-C_5H_5)MoS]_2S_2$	S	a	102	78	2.91		
$[Fe(NO)_2I]_2$	I	b	107	73	3.05		
$[Fe(NO)_2SC_2H_5]_2$	S	c	106	74	2.72		
$[Pd_2(N_3)_6]_2$	N	d	77	103			3.14
$[Ni(h^5-C_5H_5)P(C_6H_5)_2]_2$	P	e	78	102			3.36
$[NbCl_5]_2$	Cl	f	79	101			3.90

a hier; ^b L.F.Dahl, E.R. de Gil u. R.D. Feltham, J.Am. Chem. Soc. 91, 1653 (1969);
^c J.T. Thomas, J.H. Robertson u. E.G. Cox, Acta Cryst. 11, 599 (1958); ^d W.P.Fehlham-
 mer u. L.F. Dahl, J. Am.Chem. Soc. 94, 3377 (1972); ^e J.M. Coleman u. L.F. Dahl,
 ibid. 89, 542 (1967); ^f A. Zalkin u. D.E. Sands, Acta Cryst. 11, 615 (1958).

Die Mo - μ S - Bindung

Zu einer vereinfachten MO-Beschreibung des Mo(V)-Ions in seiner pseudo-oktaedrischen Umgebung werden die x- und y-Achsen eines Koordinatensystems in Richtung der beiden Mo-S1 (S1') Bindungen gelegt, die z-Achse zeigt annähernd in Richtung des terminal gebundenen S2-Atoms. Das ungepaarte Elektron eines jeden Molybdäns befindet sich dann in einem d_{xy} -Orbital, das sich in Richtung des Nachbarmolybdänatoms erstreckt. Aus der Überlappung zweier solcher Orbitale resultiert die Metall-Metall Bindung.

Die unbesetzten d_{xz} - und d_{yz} - Orbitale stehen zur π -Bindung mit den Orbitalen der terminal gebundenen und der Brücken-Schwefelatome zur Verfügung. Im Bild des "valence bond" -Formalismus fungiert das Brückenkopf-S-Atom als Vierelektronendonator, wodurch die Metallatome Edelgaskonfiguration erreichen³¹⁾:



Diese Formulierung eines π -Anteils in der Mo- μ S Bindung stützt sich auf den Abstand von durchschnittlich nur 2.305 Å, der damit deutlich kürzer ist, als

31) Vgl. jedoch H. Vahrenkamp, Angew.Chem. 87, 363(1975)

die Mo-S Einfachbindung z.B. in $[(C_2H_5OCS_2)_2MoO]_2O$ ($2.49\text{\AA}$)³²⁾, in einigen Dithiocarbamato- ($2.44\text{--}2.63\text{\AA}$)^{33,34)} und in Cystein(ato)- Molybdänkomplexen ($2.50\text{\AA}$)^{35,36)}. Diese verstärkte Mo-S Wechselwirkung und die daraus resultierende verringerte Nucleophilie der Sulfido-Brücke wird z. B. auch für die ungewöhnliche Stabilität des $Mo_2O_2S_2^{2+}$ -Ions gegenüber starken Säuren verantwortlich gemacht³⁷⁾.

Die terminale Mo-S Bindung

Mit der interessanteste Aspekt der vorliegenden Struktur ist zweifellos das Auftreten eines terminal gebundenen Schwefelatoms (S2) in einer metallorganischen Verbindung. Von zahlreichen salzartigen Thiometal-laten abgesehen ist bisher nur ein ungeladener pentakoor-dinierter Übergangsmetallkomplex mit endständigen Schwe-felatomen röntgenographisch gesichert worden³⁸⁾.

-
- 32) A.B. Blake, F.A. Cotton u. J. S. Wood, J. Am. Chem. Soc. 86, 3024 (1964)
 - 33) J.R. Knox u. C.K. Prout, Acta Cryst. B 25, 1857 (1969)
 - 34) A. Kopwille, Acta Chem. Scand. 26, 2941 (1972)
 - 35) T.F. Brennan u. I. Bernal, Inorg. Chim. Acta 7, 283 (1973)
 - 36) D.H. Brown u. J.A.D. Jeffreys, J. Chem. Soc. Dalton, 732 (1973)
 - 37) B. Spivack u. Z. Dori, J. Chem. Soc., Chem. Comm., 909 (1973)
 - 38) B. Spivack, Z. Dori u. E.I. Steifel, Inorg. Nucl. Lett. 11, 501 (1975)

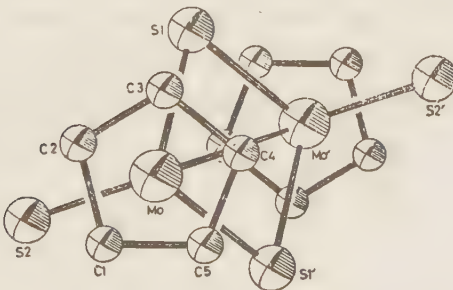
Die Mo - C (C₅H₅) Bindung

Der Cyclopentadienylligand ist völlig planar (Tab. 5)³⁹⁾ und weist einen etwas längeren (1.403Å) und vier kürzere C-C Abstände (Mittelwert 1.355Å) auf. Die unterschiedlichen Mo-C Bindungslängen (Tab. 3) spiegeln die Nichtäquivalenz der transständigen Schwefelatome wider (Abb. 3).

Tab. 5: Abweichungen (Å) von der C₅H₅-Ebene der Gleichung: $\{-2.9225 x + 9.1990 y - 1.1436 z = 2.9665\}$

Atom	C1	C2	C3	C4	C5
Abweichung (Å)	-0.0053	0.0048	-0.0026	-0.0008	0.0039

Abb. 3: Projektion des Moleküls auf die Ebene des Cyclopentadienylrings (C1-C5)



39) Programm "XANADU", P.Roberts u.G.Sheldrick, Cambridge, 1973.

Danach übt das terminale Schwefelatom (S2), das den beiden um durchschnittlich 0.025 Å längeren Mo-C4 und Mo-C5 Bindungen annähernd gegenüber steht, den stärkeren trans-Effekt aus. In den analogen Oxo- und Alkylimido-Komplexen (6) und (7) ist das Molybdänatom erwartungsgemäß noch deutlicher aus seiner zentrischen Position über dem Ring in Richtung des Liganden X (X= O, NR) mit dem größeren Mehrfachbindungsanteil herausgelenkt, so daß die Unterschiede zwischen den beiden längeren und den drei kürzeren Metall-C_{Cp} Abständen Werte von 0.09 Å (X=NR)²⁴⁾ bzw. 0.1 Å (X=O)⁸⁾ erreichen.

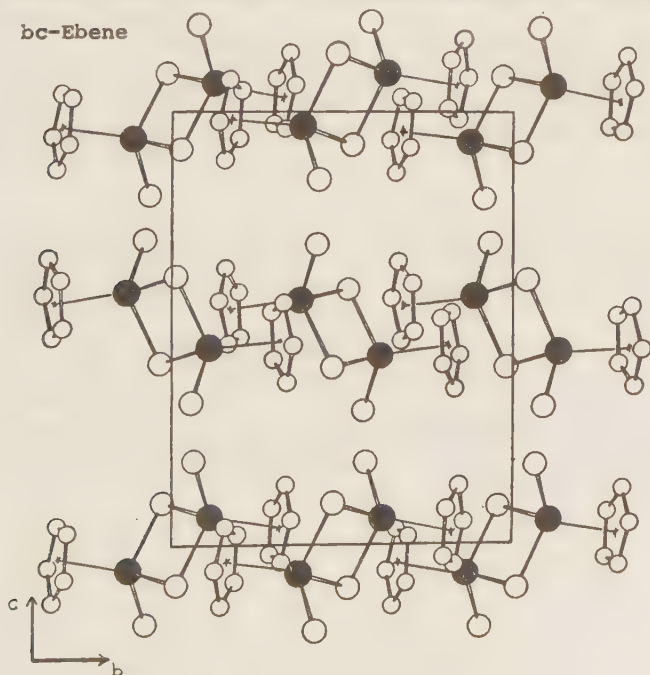
Kristallbau

Im Kristall treten nur isolierte Moleküle auf. Keiner der intermolekularen Abstände, von denen einige in Tab. 6 aufgeführt sind, ist kürzer als die Summe der van der Waals'schen Radien der jeweiligen Elemente. Die Molekülanordnung in der Zelle als Projektion auf die bc-Ebene ist in Abb. 4 dargestellt.

Tab. 6: Ausgewählte intermolekulare Abstände

A(x,y,z)..B	d _{A..B} (Å)	A(x,y,z)..B	d _{A..B} (Å)
S1..S2(-0.5+x,y,0.5-z)	3.724	H2..Mo(-x,0.5+y,0.5-z)	3.797
H1..H4(0.5+x,0.5-y,-z)	2.674	H3..S1(-0.5-x,0.5+y,z)	3.019
H1..S2(0.5-x,0.5+y,z)	2.960	H4..S2(-0.5+x,0.5-y,-z)	3.047
H1..Mo(0.5-x,0.5+y,z)	3.965	H4..Mo(-0.5+x,0.5-y,-z)	3.847
H2..S1(-x,0.5+y,0.5-z)	2.889	H5..S2(x,0.5-y,-0.5+z)	2.841
H2..S2(-x,0.5+y,0.5-z)	3.149		

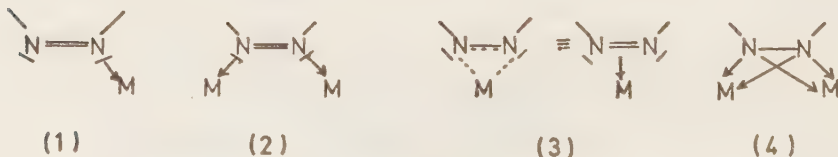
Abb. 4: Die Kristallstruktur in einer Projektion auf die bc-Ebene



II. Kristall- und Molekülstruktur von Octacarbonyl- bis (pentamethyldiazirin)dimolybdän (0)

II. 1 Einleitung

Bis vor wenigen Jahren waren Übergangsmetallkomplexe mit N-N- oder N=N-haltigen Liganden im Gegensatz zu Olefinkomplexen noch wenig erforscht. Erst im Zusammenhang mit der biologischen Fixierung des molekularen Stickstoffs wurde insbesondere Molybdän- und Eisenkomplexen mit Azoliganden großes Interesse zuteil^{40,41}). Hierbei zeigte sich, daß zur Komplexbildung sowohl die π -bindenden als auch die dazu orthogonalen nichtbindenden Elektronenpaare der Stickstoffatome in Frage kommen, so daß sich für eine Azogruppierung folgende Koordinationsmöglichkeiten bieten:



40) A.J. Carty, Organometal.Chem. Rev. A 7,191 (1972)

41) M.Herberhold, W. Golla und K. Leonhard, Chem. Ber. 107, 3209 (1974)

In (1) und (2) werden nur die freien Elektronenpaare zur σ -Bindung ans Metall herangezogen; der Ligand fungiert dabei als einzähniger Zweielektronen-(1) oder als verbrückender Vierelektronendonator (2). In (3) stellt jeder Stickstoff nur ein Elektron zur Verfügung, was einer π -Koordination gleichkommt. Ob- schon die genannten Bindungsverhältnisse in Azokom- plexen vielfach postuliert wurden⁴⁰⁾, sind sie doch nur vereinzelt durch Röntgenstrukturbestimmungen gesichert⁴²⁻⁴⁵⁾. Eine Brückenstruktur der Form (4) ist in einigen zweikernigen Eisenkomplexen mit cis- Azoliganden verwirklicht. Eine Reihe solcher Verbin- dungen, in denen der Ligand gleichzeitig π - und n - Elektronenpaare betätigt und somit als Sechselek- tronendonator fungiert, wurde von Doedens et al.⁴⁶⁾ röntgenographisch untersucht.

42) R.S.Dickson u. J.A. Ibers, J.Am.Chem.Soc. 94, 2988 (1972)

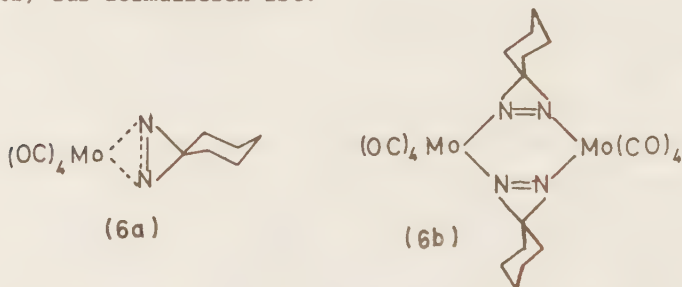
43) S.D. Ittel und J.A. Ibers, J.Organomet. Chem. 57, 389 (1973)

44) C.Krüger, Chem. Ber. 106, 3230 (1973)

45) G. Huttner, W. Gartzke u. K.Allinger, J. Organomet. Chem. 91, 47 (1975)

46) R.G. Little und R.J. Doedens, Inorg.Chem. 11, 1392 (1972) und dort zit. Lit.

Bei der Umsetzung von η -Norbornadienmolybdäntetracarbonyl mit dem 1.2.Diazaspiro (2.5.)okt-1-en (5) wurden Kristalle (6) erhalten, deren IR-Spektren nach Zahl und Lage der C-O Valenzschwingungen ein cis-disubstituiertes Metalltetracarbonyl anzeigt⁴⁷⁾. Nach der Analyse liegt aber nur ein Molekül Diazirin pro Molybdänatom vor, so daß entweder ein monomerer η -Komplex (6a) oder die Diazirin-verbrückte Struktur (6b) zur formulieren ist:



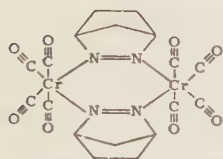
Zu (6b) analoge Strukturen wurden bereits wiederholt für Komplexe der Zusammensetzung $LM(CO)_4$ ($M=Cr, Mo$) mit cis-Azoverbindungen (z.B. (7)⁴¹⁾), cyclischen Azinen (z.B. (8)⁴⁸⁾) oder Pyrazolato-Anionen (z.B. (9)⁴⁹⁾)

47) W. Danzer, Dissertation, München 1976

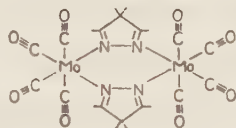
48) H. tom Dieck, I.W. Renk und H.P. Brehm, Z.Anorg. Allg. Chem. 379, 169 (1970)

49) J.C. Weis u.W. Beck, Chem. Ber. 105, 3203 (1972)

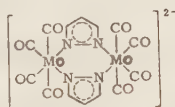
als Brückenliganden L postuliert und für $[(C_6H_5)_3P-AgN_4CCF_3]_2$ röntgenographisch nachgewiesen⁵⁰⁾.



(7)



(8)



(9)

Die Röntgenstrukturanalyse der Verbindung (6) soll nun Strukturtyp (6b) erstmals eindeutig belegen, sowie speziell zur Kenntnis der Struktur- und Bindungsverhältnisse des Diazirins in einem Metallkomplex beitragen.

II.2 Experimentelles

Photographische Untersuchungen und Datensammlung

Einleitende photographische Untersuchungen mit der Weissenberg- $(hk0, hkl, hk2, \lambda_{Cu-K\alpha})$ und der Buerger-Kamera $(h0l, hlk, Okl, lkl, \lambda_{Mo-K\alpha})$ ergaben die systematischen Auslöschungen $k=2n+1$ für $\{Okl\}$, $l=2n+1$ für $\{h0l\}$ und $h=2n+1$ für $\{hk0\}$, die die orthorhombische Raumgruppe $Pbca$ (D_{2h}^{15} , Nr 61)^{12a)} eindeutig festlegen.

50) Z.Dori et al., private Mitteilung

Die vorläufigen Gitterkonstanten berechneten sich zu $a=13.0, b=12.6$ und $c=15.6 \text{ \AA}$. Die Dichtebestimmung durch Flotation in einem Gemisch aus 2-Brom-Chlorbenzol und α -Bromnaphthalin ergab $d_{\text{gem}}=1.64 \text{ g cm}^{-3}$.

Für die Datensammlung wurde ein metallisch-glänzender oktaedrischer Kristall^{11a)} ($0.3 \times 0.5 \times 0.5 \text{ mm}$) längs der Diagonale auf ein automatisches Siemens-AED Diffraktometer aufgesetzt. Die Messung von 3823 Reflexen des Oktanten hkl ($h_{\text{min}}=2, k_{\text{min}}=0, l_{\text{min}}=0$; $h_{\text{max}}=18, k_{\text{max}}=20, l_{\text{max}}=15$; $3.0^\circ \leq \theta \leq 30.0^\circ$) erfolgte nach Aufstellen der Gittermatrix aus 13 automatisch zentrierten Reflexen⁵¹⁾. Die Datenreduktion und Datenmischung nach dem üblichen Verfahren¹⁶⁾ ergab 1180 **Reflexe** mit $Q=0.60$, die die Basis der Strukturanalyse bilden.

Tab.1: Kristallographische Daten von $\text{Mo}_2\text{O}_8\text{N}_4\text{C}_{20}\text{H}_{20}$,
Molmasse = 636.23

$a = 12.965(8) \text{ \AA}$	$V = 2552 (10) \text{ \AA}^3$	$\mu = 10.17 \text{ cm}^{-1} (\text{Mo-K}\alpha)$
$b = 12.586(9) \text{ \AA}$	Pbca(orthorhombisch)	$d_{\text{gem}} = 1.64 \text{ g cm}^{-3}$
$c = 15.641(39) \text{ \AA}$	$Z = 4$	$d_{\text{rönt}} = 1.663 \text{ g cm}^{-3}$

51) Programmsystem DST, Institut für Kristallographie und Mineralogie der Universität München

Strukturanalyse und -verfeinerung

Die Lösung des Phasenproblems erfolgte nach der Schweratommethode¹⁸⁾. Aus einer Patterson Synthese wurde die Lage des Molybdäns bestimmt; anschließenden Verfeinerungs- und Fourierrechnungen wurden die Positionen der Stickstoffatome sowie der vier CO-Gruppen entnommen. Die darauffolgende Differenz-Fourier Synthese¹⁷⁾ lokalisierte die restlichen C-Atome des Cyclohexylrings. Das gefundene Näherungsmodell wurde nach der Methode der kleinsten Quadrate erst isotrop, dann teilweise anisotrop (s. Tab. 2) bis zu einem Übereinstimmungsfaktor $R_w=0.034$ ($R_1=0.041$) verfeinert, dabei wurden für die letzten Zyklen²¹⁾ absorptionskorrigierte Daten¹⁵⁾ herangezogen und dem anomalen Streuverhalten des Schweratoms^{12c)} Rechnung getragen. Die Restelektronendichte beträgt maximal $\pm 0.80 \text{ eÅ}^{-3}$; es wurde kein Versuch gemacht, die Lagen der Wasserstoffatome zu lokalisieren.

Ergebnisse

In Tab. 2 sind die Atomparameter, in Tab. 3 die wichtigsten intramolekularen Atomabstände und Winkel angegeben.

Tab. 2: Atomparameter. Die anisotropen Temperaturfaktoren sind definiert wie folgt:

$$T = \exp[-(h^2 b_{11} + k^2 b_{22} + l^2 b_{33} + 2hkb_{12} + 2hkb_{13} + 2klb_{23})]$$

 Lageparameter ($\times 10^6$) Anisotrope Temperaturfaktoren ($\times 10^6$)

Atom	x/a	y/b	z/c	b_{11}	b_{22}	b_{33}	b_{12}	b_{13}	b_{23}
Mo	114108	136016	17507	5277	5785	4906	-1440	60	141
N1	21392	31249	91620	5723	6605	5251	-402	705	507
N2	43754	46293	-81759	6915	6787	4335	-1927	-748	991
C1	-50	246059	12400	6924	10814	5212	-97	-233	-557
O1	-61310	312424	10562	11410	12098	10206	4014	582	1621
C2	234151	33760	26525	6402	7792	6753	-1059	-471	1716
O2	303331	-20037	34521	9259	10276	9467	185	-366	481
C3	170746	214806	112167	7055	8625	6651	-3261	-63	-284
O3	204385	260964	170764	13335	12660	8672	-2507	-3653	-1685
C4	194765	225690	-58493	6606	7161	6611	-1429	798	473
O4	241987	276491	-105569	10299	11393	9823	-2200	2731	2900
C11	-14958	-20657	171189	4289	5774	6382	-1427	-132	1478
C12	-93743	40545	224881	5.434911					
C13	-33049	101096	294980	5.715774					
C14	34175	27233	348911	6.621003					
C15	112419	-28897	288139	6.076613					
C16	59007	-94148	217497	4.732808					

Tab. 3: Intramolekulare Abstände (Å) und Winkel (°)^{a)}

Mo-C1	2.030(17)	C1-O1	1.154(17)
Mo-C2	2.026(15)	C2-O2	1.132(16)
Mittel	2.028	Mittel	1.143
Mo-C3	1.930(17)	C3-O3	1.171(17)
Mo-C4	1.947(18)	C4-O4	1.153(18)
Mittel	1.938	Mittel	1.162
Mo-N1	2.130(11)	C11-C12	1.532(21)
Mo-N2	2.128(27)	C12-C13	1.552(21)
Mittel	2.129	C13-C14	1.530(22)
N1-N2'	1.301(21)	C14-C15	1.561(23)
N1-C11	1.485(15)	C15-C16	1.543(22)
N2'-C11	1.486(15)	C16-C11	1.518(20)
N1..N2	2.739	Mittel	1.539
Mo..Mo'	4.562		
C1-Mo-C2	175.31(60)	C11-C12-C13	107.31(131)
C1-Mo-C3	87.53(70)	C12-C13-C14	112.42(137)
C1-Mo-C4	88.39(66)	C13-C14-C15	108.01(144)
C2-Mo-C3	88.89(66)	C14-C15-C16	112.76(145)
C2-Mo-C4	88.91(60)	C15-C16-C11	107.58(126)
C3-Mo-C4	88.12(68)	Mittel	109.61

Tab. 3 (Forts.)

N1-Mo-C1	91.87(55)	C12-C11-C16	117.78(134)
N1-Mo-C2	92.32(49)	N1-C11-N2'	51.94(93)
N1-Mo-C3	96.58(57)	N1-N2'-C11	63.99(121)
N1-Mo-C4	175.30(56)	N2'-N1-C11	64.07(147)
N2-Mo-C1	91.20(75)	N2'-N1-Mo	140.11(149)
N2-Mo-C2	90.78(72)	N1-C11-C12	116.84(111)
N2-Mo-C3	176.37(91)	N1-C11 -C16	117.98(118)
N2-Mo-C4	95.25(91)	N2'-C11-C12	117.36(124)
N1-Mo-N2	80.06(83)	N2'-C11-C16	118.51(125)
O1-C1-Mo	176.56(137)	O3-C3-Mo	178.57(142)
O2-C2-Mo	176.54(133)	O4-C4-Mo	177.81(136)

a) die eingeklammerten Zahlen bedeuten die Standardabweichungen in Einheiten der letzten Dezimalstelle.

II.3 Strukturbeschreibung und Diskussion

Die Mo_2N_4 -Ringkonformation

Abb. 1 gibt eine Ansicht des zweikernigen Komplexes wieder, der ein kristallographisches Inversionszentrum enthält. Demzufolge liegen die vier Stickstoffatome in einer Ebene; die Abweichungen der Molybdänatome aus dieser Ebene betragen nur $\pm 0.0015\text{\AA}$, d. h. der sesselförmige Mo_2N_4 -Sechsring ist praktisch eingeebnet (Tab. 4).

OCTACARBONYL-BIS (PENTAMETHYLENDIAZIRIN) DIMOLYBDAEN (O)

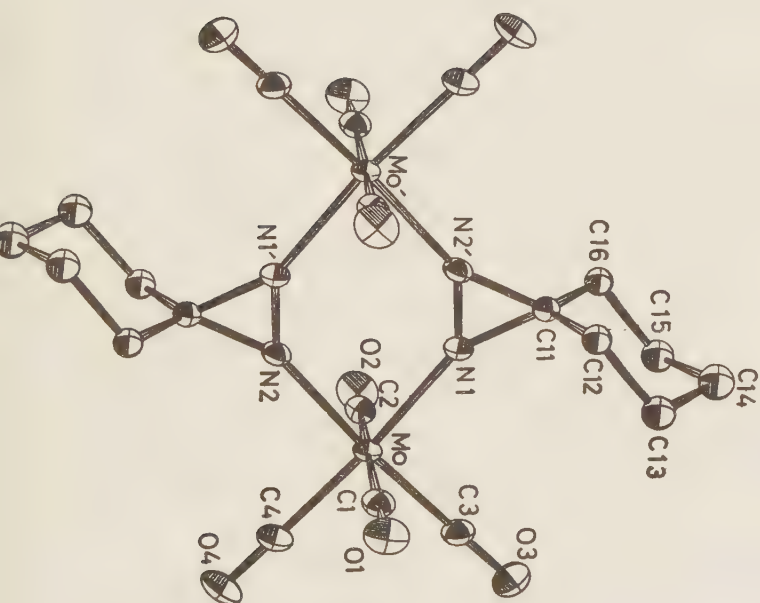


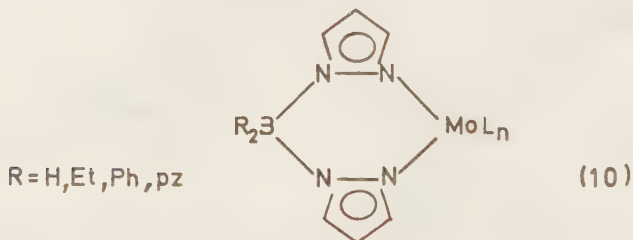
Abb. 1

Tab. 4: Abweichungen ($\text{\AA}$) von der $\text{Mo}_2 \text{N}_4$ -Ebene
der Gleichung:

$$\{ 9.7692 x - 8.2764 y + 0.5419 z = 0.0 \}$$

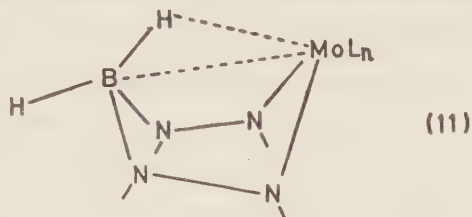
Atom	Mo	Mo'	C3	C4	C11	C11'
Abweichung	-0.0015	0.0015	-0.0490	0.0031	0.1176	-0.1176

Molybdänverbindungen mit vergleichbaren Strukturprinzipien finden sich in vielen röntgenographisch gesicherten Pyrazolylboratokomplexen (10), in denen ein Boratom jeweils an die Stelle des zweiten Molybdänatoms tritt.



In Abhängigkeit von der Molybdän-Restligandensphäre und damit vom "Elektronenhaushalt" des Metalls sind hier die BMoN_4 -Sechsringe abgeflacht oder nehmen eine ausgeprägte Wannenkonformation ein. Das starke Aufbiegen

der Bor- und Molybdänecken im Falle von $\{[H_2B(3,5-Me_2-pz)_2](h^3-C_7H_7)(CO)_2Mo\}$ (11)⁵²⁾, $\{H_2B[(CH_3)_2pz]_2Mo(CO)_2-(h^3-C_3H_5)\}$ ⁵³⁾ und $\{[Et_2B(pz)_2][h^3-CH_2C(Ph)CH_2]Mo(CO)_2\}$ ⁵⁴⁾ ist sehr wahrscheinlich auf eine Dreizentren-Zweielektronen Bindungswechselwirkung zwischen dem Molybdänatom und einem Borsubstituenten zurückzuführen, durch die das Molybdän sein Elektronendefizit (16 Elektronen) auszugleichen sucht.



Weitgehend planare Sechsringe entstehen dagegen immer dann, wenn das Übergangsmetall - wie in $\{[B(pz)_4](h^5-C_5H_5)Mo(CO)_2\}$ ⁵⁵⁾, $\{[Et_2B(pz)_2](h^3-C_3H_5)-(Hpz)Mo(CO)_2\}$ ⁵⁶⁾ und im vorliegenden Fall - bereits aus der Wechselwirkung mit seiner unmittelbaren Liganden-

52) F.A. Cotton, M. Jeremic und A. Shaver, Inorg. Chim. Acta 6, 543 (1972)

53) C.A. Kosky, P. Ganis und G. Avitabile, Acta Cryst. B 27, 1859 (1971)

54) F.A. Cotton, T. LaCour und A.G. Stanislawski, J. Am. Chem. Soc. 96, 754 (1974)

55) E.M. Holt und S.L. Holt, J. Chem. Soc. Dalton, 1893 (1973)

56) F.A. Cotton, B.A. Frenz, und A.G. Stanislawski, Inorg. Chim. Acta 7, 503 (1973)

umgebung Edelgaskonfiguration erzielt. Eine direkte Mo-Mo Wechselwirkung ist damit nicht erforderlich und kann auch auf Grund des großen Mo-Mo- Abstands von 4.562 Å ausgeschlossen werden.

Die Metall-Ligand Bindung

Aus dem Kovalenzradius von Molybdän, der in einem außerordentlich weiten Bereich ($1.52^{57})$ - $1.62\text{Å}^{58})$ variiert, und einem sp^2 -Stickstoffradius von $0.70\text{Å}^{59})$ läßt sich die Molybdän-Stickstoff Einfachbindungs-länge zu 2.22-2.32 Å abschätzen. Die Mo-N (Azoligand) Bindung ist mit 2.13Å demgegenüber vergleichsweise kurz. Eine derartige Bindungsverkürzung kann als Indiz für eine "π-back donation" in die leeren, antibindenden π^* -Orbitale des Azoliganden gewertet werden. Aufschluß über die Stärke eines solchen Effekts sollte ein Vergleich der Bindungsparameter der cis- und trans- ständigen Carbonylliganden erbringen. Eine Verkürzung der Metall-C (trans- CO) Bindung um durchschnittlich 0.09Å - die C-O Bindungsabstände im trans-CO Liganden sind gegen-

- 57) J.L. Calderon, F.A. Cotton und P. Leqzdins, J. Am. Chem. Soc. 91, 2528 (1969)
- 58) M.R. Churchill, "Perspectives in Structural Chemistry", Vol. III, J.D. Dunitz and J.A. Ibers, Ed., Wiley, New York, 1970, S. 91
- 59) L. Pauling, "The Nature of the Chemical Bond", Cornell Univ. Press, 1960

über den cis-Carbonylliganden nur unwesentlich (0.02Å) aufgeweitet - zeigt jedoch deutlich, daß das Diazirin (5) in erster Linie als Donor fungiert.

Zwei Paare von Metall-C(CO)-Bindungen wurden z.B. auch in den Tetracarbonylkomplexen $(OC)_4Mo(PC_2H_5)_5$ ($\bar{d}_{Mo-C(transCO)}=1.935$, $\bar{d}_{Mo-C(cis-CO)}=2.02\text{\AA}$) (12)⁶⁰), $[(OC)_4MnN_2C_6H_5]_2$ ($\bar{d}_{Mn-C(trans-CO)}=1.84$, $\bar{d}_{Mn-C(cisCO)}=1.863\text{\AA}$) (13)⁶¹ und $(OC)_4Mn(\eta^5-H)(\eta^5-P(C_6H_{11})_2)Mn(CO)_4$ (14)⁶² vorgefunden⁶³). Die durchwegs kürzeren Metall-C(trans-CO) Bindungsabstände signalisieren auch hier eine stärkere $d_{\pi}(M) \rightarrow p_{\pi}(C)$ Beteiligung an dieser Bindung als Folge des geringeren π -Acceptorvermögens der trans-ständigen Nichtcarbonylliganden. Ein vergleichsweise kleiner Unterschied in den Bindungslängen M-C(transCO) und M-C(cisCO) von nur 0.02-0.03Å wird im

60) M.A. Busch und P. Woodward, J.Chem. Soc. A, 1221 (1968)

61) M.R. Churchill und K.-K.G. Lin, Inorg Chem 14, 1133 (1975)

62) R.J. Doedens, W.T. Robinson und J.A. Ibers, J.Am. Chem. Soc. 89, 4323 (1967)

63) Die dazugehörigen C-O Abstände sind - wie erwartet - dann am längsten, wenn die Metall - C Abstände am kürzesten sind und umgekehrt, jedoch sind die Unterschiede auch hier nicht statistisch signifikant.

Falle des diazoverbrückten Mangankomplexes (13) festgestellt. Der Diazo-Brückenligand konkurriert somit noch relativ erfolgreich mit dem trans-Carbonylliganden um die π -Elektronendichte am Metall. Dagegen entspricht die Mo-C(transCO)-Bindungsverkürzung in (12) mit Werten von 0.08 - 0.09 Å genau der im Diazirinkomplex (0.09 Å). Unter der Annahme vergleichbarer σ -Donorstärken der Nicht-carbonylliganden in (12) und (13) und im vorliegenden Fall können auch diese Zahlen im Sinne einer schwachen Rückbindung vom Molybdän zum Diazirinliganden interpretiert werden.

Der Mo(CO)₄-Rest weicht nicht wesentlich von seiner Idealgeometrie C_{2v} ab. Die C-Mo-C Bindungswinkel (87.5-88.9°) weichen nicht mehr als 3° von 90° ab, die Mo-C-O Gruppierungen sind praktisch linear (176.5(13)-178.6(14)°).

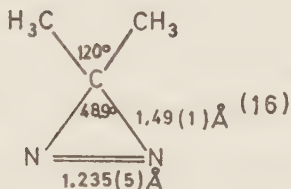
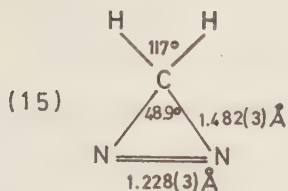
Der Diazirinkomplexligand

Die Strukturparameter des unsubstituierten Diazirins(15)⁶⁴⁾ und seines Dimethylderivats(16)⁶⁵⁾

64) L.Pierce, und V. Dobyne, J.Am.Chem.Soc. 84, 2651 (1962)

65) J.E. Wollrab et al., J.Chem. Phys. 49, 2405 (1968)

wurden schon früher mit Hilfe von Rotationsspektren bestimmt:



Da in diesen beiden Verbindungen die entsprechenden Bindungsabstände und Winkel praktisch identisch sind, können vermutlich für das Pentamethylderivat sehr ähnliche Werte angenommen werden. Durch Koordination ans Metall findet offenbar eine geringfügige, aber signifikante Aufweitung der N-N Bindung von ca. $1.24 \text{ \AA}$ auf $1.301 \text{ \AA}$ statt. Diese Bindungsaufweitung von $0.06 \text{ \AA}$ gewinnt an Bedeutung, wenn man sie vor dem Hintergrund des außerordentlich konstanten N=N-Abständen in so verschiedenen cis-Azoverbindungen wie Difluordiimin ($1.214 \text{ \AA}$)⁶⁶⁾, Hexafluoroazomethan ($1.236 \text{ \AA}$)⁶⁷⁾, Azobenzol ($1.253 \text{ \AA}$)⁶⁸⁾

- 66) R.L. Kuczkowski und E.B. Wilson, J.Chem.Phys. 39, 1030 (1963)
- 67) C.H. Chang, R.F. Porter und S.H. Bauer, J.Am.Chem. Soc. 92, 5313 (1970)
- 68) A. Mostad und C. Romming, Acta. Chem. Scand. 25, 3561 (1971)

oder trans -3-Ph-3-methoxycarbonyl-4-p-methoxyphenyl-1-pyrazolin (1.24Å)⁶⁹⁾ sieht. MO-Berechnungen (SCF-LCAO-MO^{70,71)}, MINDO/2⁷²⁾) zufolge sind die "einsamen"Elektro-nenpaare im Diazirin nur noch zum Teil an den beiden Stickstoffatomen lokalisiert. Das formal nichtbindende Orbital hat darüberhinaus im Dreiring eine wichtige Funktion als bindendes Molekülorbital inne, das im N=N Bindungsbereich seine größten Koeffizienten aufweist⁷²⁾. Die Besetzung der Donorzentren durch die Mo(CO)₄-Gruppierungen bedeutet somit einen Entzug von Elektronen aus den Ringbindungen. Dadurch lockert sich vor allem die π -N=N Bindung, was auch die Erniedrigung der $\nu_{as}(N=N)$ -Valenzschwingungsfrequenz⁴⁷⁾ nach Komplexierung erklärt.

Abgesehen von der geringfügigen Aufweitung der N-N-Bindung scheint der Azoligand seine ursprüngliche Geometrie nach Komplexbildung beibehalten zu haben.

69) M.P. Rousseaux, J.Meunier-Piret, J.P. Putzeys, G. Germain und M. van Meerssche, Acta Cryst.B 28, 1720 (1970)

70) E. Kochanski und J.M. Lehn, Theoret. Chim. Acta 14, 281 (1969)

71) J.A. Pople et al., Topics in Current Chemistry, Springer Verlag, Berlin (1973)

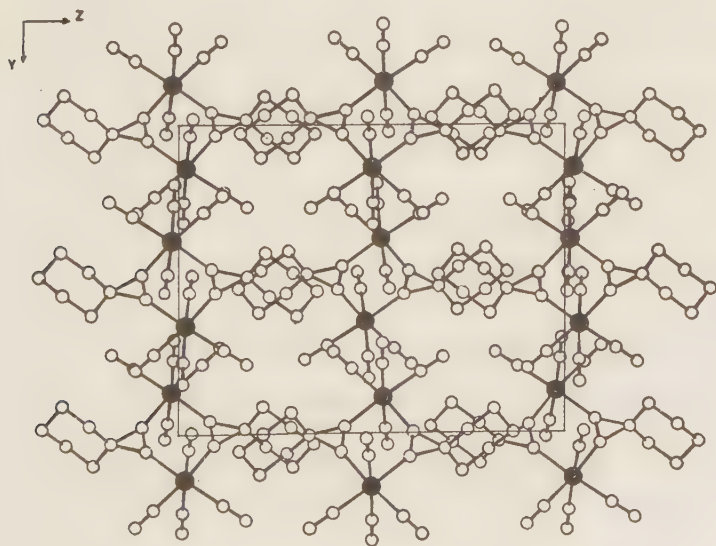
72) E.Haselbach, E. Heilbronner, H.Mannschreck und W. Seitz, Angew.Chem. 82, 879 (1970)

Die C-C-Abstände und die Bindungswinkel des cyclischen Alkylrestes entsprechen mit $\bar{d}_{\text{C-C}} = 1.54 \text{ \AA}$ und $\bar{\angle} \text{C-C-C} = 109.6^\circ$ (ohne $\angle \text{C}_{16}-\text{C}_{11}-\text{C}_{12}$) Werten für aliphatische Kohlenwasserstoffketten.

Kristallbau

Die Anordnung der Octacarbonyl-bis-(pentamethylen-diazirinmolybdän)-Moleküle mit angenäherter C_{2h} -Symmetrie ist in Abb. 2 wiedergegeben. Sämtliche intermolekulare Kontaktabstände liegen über der Summe der entsprechenden van der Waals-Radien.

Abb. 2: Kristallbau. Projektion auf die yz-Ebene



III. Kristall - und Molekülstruktur von Tetrakis-(oxazolidin - 2 - ylidene)palladiumdichlorid.

III. 1 Einleitung

Carbene werden bei zahlreichen Umsetzungen in der organischen Chemie als reaktive Zwischenstufen postuliert. Ihre Isolierung in Form stabiler Metallkomplexen gelang bereits 1915, ohne daß sie jedoch damals als solche erkannt worden wären⁷³⁾. Erst 1964 formulierten Fischer und Maasböl das Reaktionsprodukt, das sie aus Chromhexacarbonyl, Methyllithium und Diazomethan erhalten hatten, richtig als Carbenkomplex $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{C}(\text{OMe})\text{Me}$ ⁷⁴⁾.

Seitdem ist eine Vielzahl von Carbenkomplexen ausgehend von Metallcarbonyl-, Metallisonitril-, und Metallacetylenverbindungen synthetisiert und charakterisiert worden; auch elektronenreiche Olefine erwiesen sich Metallen gegenüber als bequeme Carbenquellen⁷⁵⁾. Die so am Metall erzeugten Carbenliganden sind in der Regel starke Nucleophile, in denen der Carbenkohlenstoff von einem oder zwei Heteroatomen (N,O,S) flankiert ist.

73) L.Chugaev und M. Skanavy - Grigorizeva, J.Russ. Chem.Soc. 47, 776 (1915)

74) E.O. Fischer und Maasböl, Angew.Chem., Int.Ed.Engl. 3, 580 (1964)

75) D.J.Cardin, B. Cetinkaya, M.F. Lappert, Lj. M.-Muir und K.W. Muir, Chem.Comm. 400 (1971)

Vor kurzem jedoch wurde auch der (elektrophile) Grundkörper der Carbene, das unsubstituierte Methylen CH_2 , in einem Komplex gefaßt⁷⁶⁾.

Schon die große Zahl heute bekannter Carbenkomplexe ist ein Indiz für die außerordentliche Bildungsfreudigkeit und Stabilität dieser neuartigen Verbindungsklasse. In dieser Hinsicht nehmen β -Hydroxyisocyanide bzw. die mit höherwertigen Metallen (Pd^{II} , Pt^{II} , u.a.) erzeugten Oxazolidinylidenkomplexe⁷⁷⁾ zweifellos eine Spitzenposition ein. Stets bilden sich hier in stark exothermer Reaktion Oligocarbenkomplexe, sämtliche ursprünglich vorhandene Liganden werden vom Metall verdrängt. Die homoleptischen kationischen Bis- oder Tetrakiscarbenkomplexe von Gold(I) oder Palladium (II) (Platin (II)) weisen hohe Zersetzungspunkte aus und sind auch in wäßriger Lösung stabil. Eine Substitution der Carbenliganden gelingt nicht.

Schon Balch und Miller⁷⁸⁾ hatten Tetrakiscarbenpalladium (II) und -platin (II) Komplexe aus Isonitrilkomplexen und Methylamin synthetisiert und ihnen eine Struktur zugeschrieben, wie sie für das Tetrakis-

76) R.R.Schrock, J.Am.Chem.Soc. 97, 6577 (1975);
L.J.Guggenberger und R.R.Schrock, *ibid.*, 6578 (1975)

77) a: W.P.Fehlhammer, Habilitationsschrift 1976;
b: K. Bartel, Dissertation, München 1976

78) J.S.Miller u.A.L. Balch, Inorg.Chem. 11, 2069 (1972)

(tetrazol-5-ato)aurat (III) Anion⁷⁹⁾ gefunden wurde. Das elektronisch äquivalente Tetrakis-(oxazolidin-2-yliden) palladium (II) Dikation mit seinen cyclischen Carbenliganden sollte der Stereochemie dieses Anions noch näher kommen. Ein Vergleich beider Strukturen erschien lohnend; auch soll die Strukturanalyse von $[\text{Pd}(\overline{\text{CNHCH}_2\text{CH}_2\text{O}})_4] \text{Cl}_2$ ⁸⁰⁾ erstmals die Bindungsverhältnisse in einem homogenen Tetrakiscarbenkomplex (Donor/Acceptorverhalten, trans-Effekt des Carbenliganden) beleuchten und schließlich Argumente für die extreme Stabilität dieser Verbindung liefern.

III. 2 Experimenteller Teil

Kristalldaten und Intensitätsmessung

Kristalle von $[\text{Pd}(\overline{\text{CNHCH}_2\text{CH}_2\text{O}})_4] \text{Cl}_2$ (1) wurden (a) durch langsames Eindunsten einer wäßrigen Lösung und (b) aus methanolischer Lösung durch Überschichten mit Aceton gewonnen. Röntgenographische Messungen zeigten die Anwesenheit von Kristallwasser in nach (a) erhaltenen Kristallen (monoklin, $P2_1/c$; $a=9.12(1)$, $b=14.62(2)$, $c=7.10(1)$ Å, $\beta=975(3)^\circ$, $V=939\text{Å}^3$) an.

79) W.P. Fehlhammer und L.F. Dahl, J.Am. Chem. Soc. 94, 3370 (1972)

80) Eine Probe der Verbindung wurde freundlicherweise von Herrn Dr. K. Bartel zur Verfügung gestellt.

Für die weiteren röntgenographischen Untersuchungen wurden daher die solvatfreien Kristalle (b) verwendet, die farblose, monokline Prismen mit der längsten Ausdehnung in Richtung der a-Achse bilden.

Aus den $0k1-2k1$ Weissenberg- $(Cu-K_{\alpha})$ Strahlung) und $h0l, h1l, hk0, hkl$ Präzessionsaufnahmen $(Mo-K_{\alpha})$ Strahlung) ergaben sich systematische Auslöschungen für $\{0k0\}$, $k=2n+1$ und $\{h0l\}$, $l=2n+1$, die eindeutig die monokline Raumgruppe $P2_1/c^{12a}$ festlegen.

Die Dichtebestimmung erfolgte nach der Schwebemethode (3:1-Gemisch aus 2- Bromchlorbenzol und Propylendibromid) ($d_{gem}=1.72 \pm 0.02 \text{ g cm}^{-3}$).

Ein Kristall mit den Abmessungen $0.25 \times 0.20 \times 0.15 \text{ mm}$ wurde längs seiner a-Achse auf ein automatisches AED-Einkristalldiffraktometer der Fa. Siemens montiert. Die genauen Gitterkonstanten (Tab. 1) und die Orientierungsmatrix resultierten aus der kleinsten Quadrate-Verfeinerung der Koordinaten von 10 automatisch zentrierten, meist hochindizierten Reflexen⁸¹⁾. Insgesamt wurden 3031 Intensitätsdaten aus den unabhängigen Oktanten hkl und $h\bar{k}l$ im Bereich $3^\circ \leq \theta \leq 30^\circ$ gesammelt ($Mo-K_{\alpha}$ Strahlung, Zr-Filter, $23 \pm 2^\circ \text{C}$), von denen 1441 ein Untergrund/peak-Verhältnis kleiner als 0.75 hatten.

81) Programmsystem DST, Institut für Kristallographie und Mineralogie der Universität München

Diese "beobachteten" Reflexe bilden die Basis für die Strukturanalyse.

Tab. 1: Kristalldaten von $\left[\text{Pd}(\overline{\text{CNHCH}_2\text{CH}_2\text{O}})_4 \right] \text{Cl}_2$,
Molmasse 461.62

$$\begin{aligned} a &= 8.518(10) \text{ \AA} & \beta &= 97.79(10)^\circ & d_{\text{rönt}} &= 1.695(6) \text{ g cm}^{-3} \\ b &= 11.714(10) \text{ \AA} & V &= 908(3) \text{ \AA}^3 & Z &= 2 \\ c &= 9.185(10) \text{ \AA} & \text{Monoklin, } P2_1/c & & \mu &= 13.1 \text{ cm}^{-1} \end{aligned}$$

Strukturanalyse und -verfeinerung

Durch die Raumgruppe $P2_1/c$ und die Information $Z=2$ ist die Lage der Pd-Atome auf dem kristallographischen Symmetriezentrum im Ursprung der Zelle festgelegt. Eine Patterson Synthese¹⁷⁾ unter Verwendung aller beobachteten Reflexe lieferte die Lage der Chloratome. Einer sich hieran anschließenden Fourier-Synthese konnten die Lagen aller Atome bis auf die Wasserstoffatome entnommen werden. Das so gewonnene Strukturmodell wurde nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate isotrop verfeinert.

Da in diesem Stadium eine Unterscheidung zwischen den Ringatomen N und O nicht möglich war, wurden beide zum Metall-koordinierten Kohlenstoff orthoständigen Ringatome zunächst mit der Streustärke eines Stickstoffatoms¹⁸⁾

in die Rechnung eingesetzt. Die teilweise anisotrope Verfeinerung²¹⁾ (Pd,Cl anisotrop, alle leichten Atome isotrop) führte zu Übereinstimmungswerten $R_1=0.080$ und $R_w = 0.089$.

Zur Zuordnung der Heteroringatome wurden nun für die vier möglichen N/O Kombinationen Verfeinerungszyklen mit anisotroper thermischer Bewegung aller Atome gerechnet und so die Kombination mit den kleinsten R-Faktoren (5.5 und 5.8%) ermittelt. Zum gleichen Ergebnis führte ein Vergleich der thermischen Parameter der Heteroatome, die auf eine $N \leftrightarrow O$ Vertauschung empfindlicher reagieren als die R-Werte⁸²⁾. Die "richtige" Zuordnung der beiden Heteroatome zu den Positionen 1 und 3 läßt sich am bequemsten aus den Computerbildern in Abb. 1²³⁾ ablesen: Bei Anwendung "falscher" Streufaktoren weichen die Dimensionen der thermischen Ellipsoide der betreffenden Atome mitunter stark vom erwarteten Wert ab.

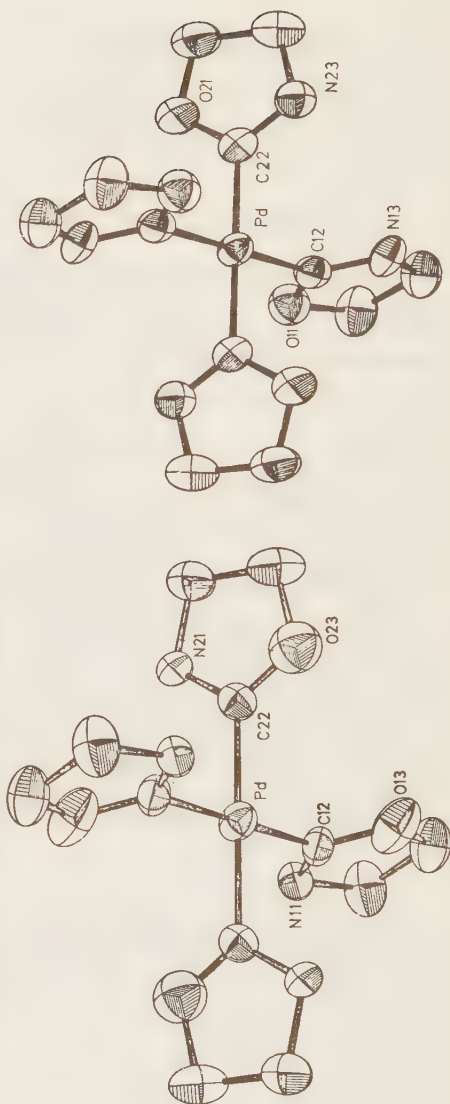
82) D.J. Hodgson und J. Ibers, Inorg Chem. 7, 2345 (1968)

Abb. 1: Schwingungsellipsoide für die anisotrop verfeinerten Atome im

$$\left[\text{Pd}(\overline{\text{CNHCH}_2\text{CH}_2\text{O}})_4 \right]^{2+} \text{ Kation.}$$

1a: nach Verfeinerung mit N in den Positionen 11 bzw. 21 und O in den Positionen 13 bzw. 23.
 2a: nach Verfeinerung mit O in den Positionen 11 (21) und mit N in den Positionen 13 (23).

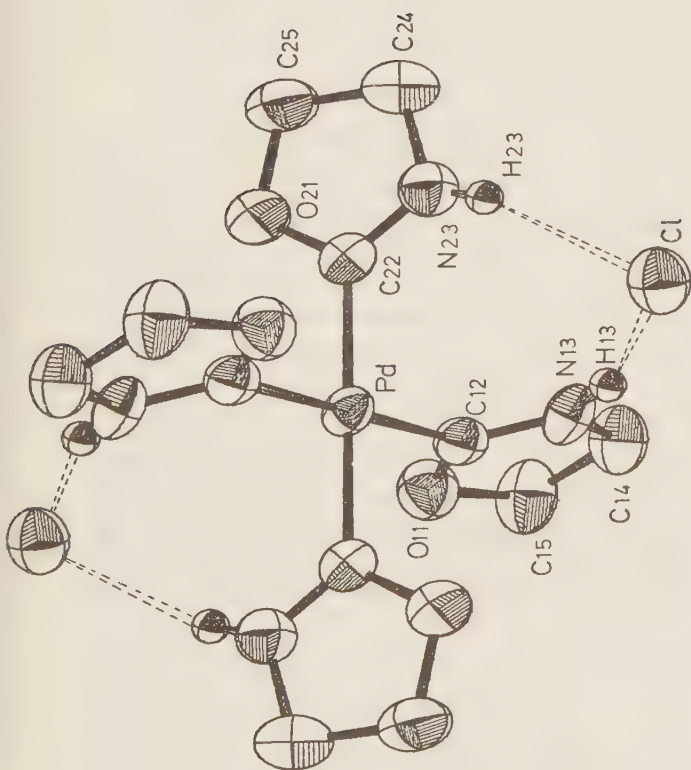
Die endgültige Zuordnung in 1b wird durch die vernünftigen Ausdehnungen der thermischen Ellipsoide unterstützt.



Tab. 3: Atomparameter ($\times 10^6$) für Tetrakis (oxazoliden-2-yliden) palladium (II)-dichlorid.
Die anisotropen Temperaturfaktoren sind definiert durch den Ausdruck:

$$T = \exp \left[- (h^2 b_{11}^2 + k^2 b_{22}^2 + l^2 b_{33}^2 + 2hkb_{12} + 2hkb_{13} + 2klb_{23}) \right]$$

Atom	x/a	y/b	z/c	b ₁₁	b ₂₂	b ₃₃	b ₁₂	b ₁₃	b ₂₃
Pd	O.O	O.O	O.O	12329	4267	9687	396	-359	548
Cl	261474	377352	203169	20987	7643	13026	-1133	3296	-286
O (11)	-159474	219146	37388	17085	7800	14758	1186	3585	1276
C (12)	-57701	166228	-35592	11445	6665	7765	-280	980	-715
N (13)	-2079	238060	-123423	18806	5230	9704	1814	19	1266
C (14)	-59252	356284	-109241	23478	5125	14540	757	3690	603
C (15)	-173996	340900	-9473	25645	6329	15640	4232	6051	1136
O (21)	247837	41883	248115	15727	11547	12265	-1516	-279	1140
C (22)	213455	47822	103781	12746	5705	9400	1220	770	-492
N (23)	332292	90470	49898	14371	7175	12830	-328	1041	746
C (24)	467238	122830	160361	13513	9350	17266	225	310	-2217
C (25)	412029	84058	295221	14280	11783	14670	-479	-1371	-24



Abbild. 2

TETRAKIS(OXAZOLIDIN-2-YLIDEN)PALLADIUM(II)-DICHLORID

Tab. 4: Abstände (Å) und Winkel (°)

Pd -C(12)	2.025(8)	Pd -C(22)	2.015(8)
C(12)-O(11)	1.320(10)	C(22)-O(21)	1.320(10)
O(11)-C(15)	1.491(25)	O(21)-C(25)	1.491(12)
C(15)-C(14)	1.439(25)	O(25)-C(24)	1.456(15)
C(14)-N(13)	1.480(10)	C(24)-N(23)	1.476(11)
N(13)-C(12)	1.299(10)	N(23)-C(22)	1.287(11)
N(13)-H(13)	0.898	N(23)-H(23)	0.829
C(14)-H(14)	1.044	C(24)-H(24)	1.140
C(14)-H(14)'	0.960	C(24)-H(24)'	0.962
C(15)-H(15)	0.921	C(25)-H(25)	1.224
C(15)-H(15)'	0.886	C(25)-H(25)'	0.827
C-H	0.953	C-H	1.038

C(22)-Pd -C(12)	89.6(3)		
N(13)-C(12)-Pd	128.5(6)	N(23)-C(22)-Pd	129.2(6)
O(11)-C(12)-Pd	122.1(5)	O(21)-C(22)-Pd	121.6(6)
N(13)-C(12)-O(11)	109.3(6)	N(23)-C(22)-O(21)	109.1(7)
C(12)-O(11)-C(15)	109.7(16)	C(22)-O(21)-C(25)	110.2(7)
O(11)-C(15)-C(14)	105.5(14)	O(21)-C(25)-C(24)	104.8(7)
C(15)-C(14)-N(13)	101.5(9)	C(25)-C(24)-N(23)	101.1(8)
C(14)-N(13)-C(12)	113.6(8)	C(24)-N(23)-C(22)	114.6(7)
H(13)-N(13)-C(12)	121.7	H(23)-N(23)-C(22)	121.2
H(13)-N(13)-C(14)	124.7	H(23)-N(23)-C(24)	122.8
H(14)-C(14)-H(14)'	109.3	H(24)-C(24)-H(24)'	94.8
H(15)-C(15)-H(15)'	118.9	H(25)-C(25)-H(25)'	116.1

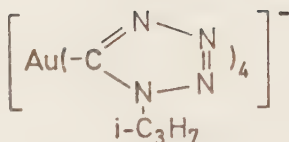
III.3 Ergebnisse

Der Molekül- und Kristallbau

Die Struktur des ionisch gebauten Komplexmoleküls (1) und das Numerierungsschema sind in Abb. 2, die innermolekularen Abstände und Winkel in Tab. 4 wiedergegeben.

Das kristallographische Inversionszentrum erzwingt eine strenge Koplanarität der vier Palladium-Kohlenstoff Bindungen, die miteinander fast rechte Winkel bilden (Tab. 4): die für das d^8 -Metallatom erwartete quadratisch-planare Koordinationsgeometrie ist beinahe ideal erfüllt. Die besten Ebenen³⁹⁾ (Tab. 6) der Oxazolidin-2-yliden Fünfringe stehen dabei nahezu senkrecht auf der "Pd-C₄" Ebene (Abweichungen: 17.8° bzw. 19.3°), eine Anordnung, die eine wirkungsvolle Abschirmung des Metalls auch in den Bereichen oberhalb und unterhalb der Koordinationsebene zur Folge hat und so zumindest zum Teil die hohe Stabilität dieser Verbindung erklärt. Zersetzungsreaktionen über das Metall sind somit blockiert; mit starken Säuren werden lediglich die locker gebundenen Anionen (s.u.) ausgetauscht.

Damit zeigt (1) in der Tat eine verblüffend ähnliche Geometrie wie das ebenfalls ungewöhnlich stabile Tetrakis-(tetrazol-5-ato)aurat(III) Anion⁷⁹⁾, $[Au(CN_4i-C_3H_7)_4]^-$ (Abb. 3)

Abb. 3

Ein bemerkenswerter Unterschied besteht jedoch darin, daß die Ligandenebenen hier nicht wie dort die "sterisch ideale" propellerförmige Stellung (durch gleichsinnige Rotation um die Pd-C Bindung) einnehmen. Die Heterozyklen sind zwar praktisch um denselben Betrag ($18.5 \pm 1^\circ$), jedoch nicht gleichsinnig so aus der senkrechten Orientierung zur PdC_4 -Ebene herausgedreht, daß jeweils die syn-bezogenen Stickstoffatome aufeinander zu bewegt werden (Abb.2). Begünstigt wird die Konformation durch die N-H...Cl Wasserstoffbrückenbindungen, die sich jeweils zwischen zwei cis-ständigen Carbenliganden (bzw. syn-N-Atomen) und einem Chlor-Anion ausgebildet haben. Bereits nach den IR-Spektren (verbreitete, langwellig verschobene $\nu_{\text{N-H}}$ -Absorptionen)⁷⁷⁾ dieser salzartigen Carbenkomplexe waren solche H-Brücken zu fordern.

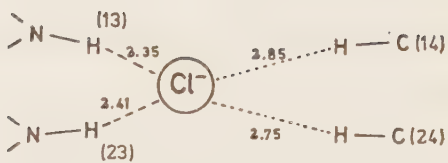
Die gefundenen N-H...Cl Abstände von 2.35 Å bzw. 2.41 Å (Tab. 5) sprechen für starke H-Brücken, wie sie in zahlreichen Komplexen mit Aminosäuren zu beobachten sind⁸³⁾.

Tab. 5: Parameter der Wasserstoffbrückenbindungen
X-H...Cl (X=N,C)

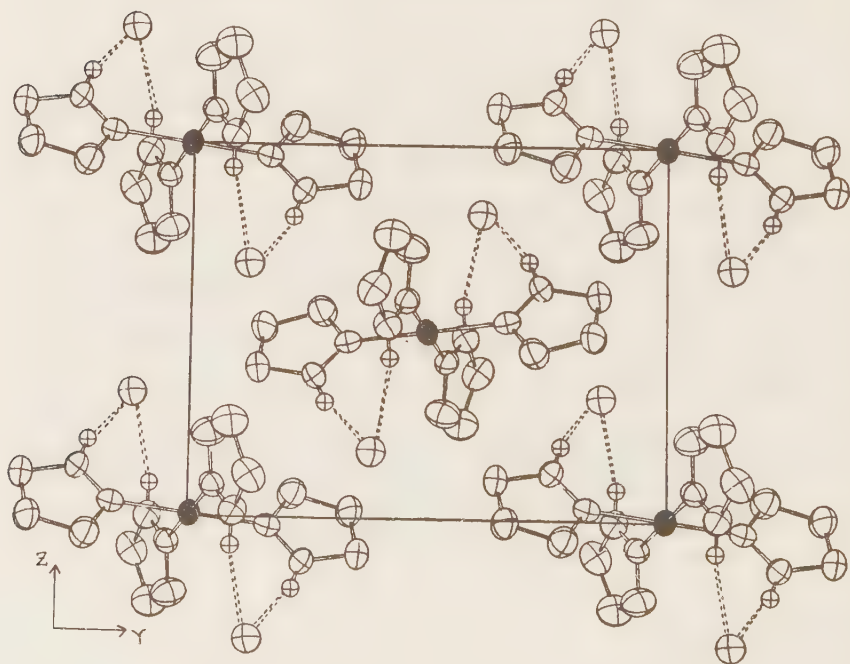
X	H	d _{X-H} (Å)	d _{H...Cl} (Å)	d _{X...Cl} (Å)	∠ X-H-Cl(°)
N13	H13	0.898	2.352	3.221	163.06
N23	H23	0.829	2.409	3.183	155.63
C14	H14	1.044	2.850	3.693	138.02
C24	H24	1.140	2.752	3.508	123.18

Bindungsbeziehungen bestehen ferner zwischen dem Chloridion und zwei C(4)-gebundenen Wasserstoffatomen eines benachbarten Carbenkations (Tab. 5 und Abb. 4), so daß die gesamte Kristallstruktur von einem dreidimensionalen Netzwerk aus H-Brückenbindungen unterschiedlicher Festigkeit durchgezogen und zusammengehalten wird. In Abb. 5 wird der Zellinhalt in einer Projektion auf die yz-Ebene wiedergegeben.

83) P.Laverture, J. Hubert, und A.L. Beauchamp, Inorg. Chem. 15,322 (1976); L.R. Nassimbeni und A.L. Rodgers, Inorg. Nucl. Chem. Lett. 11, 757 (1975); E.Sletten, Acta Cryst. B 30, 1961 (1974); C.K. Prout, G.B. Allison, L.T.J. Delbaere und G.Gore, Acta Cryst. B 28, 3043 (1972)

Abb. 4Abb. 5

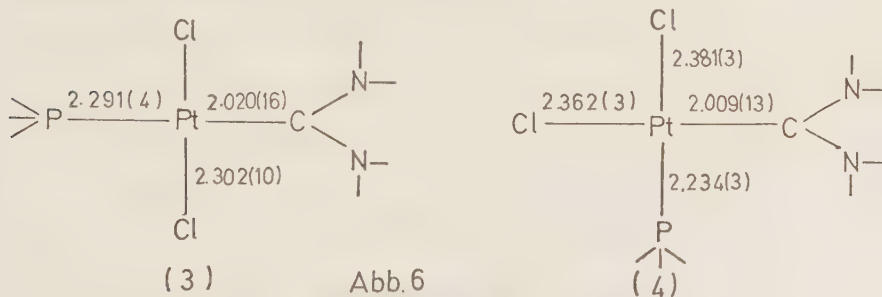
*** TETRAKIS (OXAZOLIDIN-2-YLIDEN) PALLADIUM (II) -DICHLORID ***



Die Stabilisierung der Carbenoidliganden

Die Pd-C Bindungslänge von 2.02 Å im Mittel (Tab.4) ist vergleichbar mit der Summe aus den Kovalenzradien für Palladium (II) (1.31Å) und für C(sp²) (0.74 Å)⁵⁹⁾. Ein Pd-C(Carben) Abstand ähnlicher Größenordnung (2.074(9)Å) wurde für Pd-C(CF₃)₂OC(CF₃)₂O(CN^tBu)-{C(NEt₂)(NH^tBu)}(2)⁸⁴⁾ bestimmt und als Indiz für das völlige Fehlen von Mehrfachbindungsanteilen in dieser Palladium-Carben Bindung gewertet.

Durch einen Vergleich zwischen den entsprechenden Abständen in dem trans (3) und dem cis (4) Isomeren der Verbindung [PtCl₂{C(PhNCH₂)₂}(PET₃)]⁸⁵⁾ konnte ein starker Einfluß des Carbens auf die transständigen Liganden nachgewiesen werden, der ungefähr dem eines tertiären Phosphins entspricht (Abb. 6).



84) A. Modinos und P. Woodward, J. Chem. Soc. Dalton, 2065 (1974)

85) Lj.M.- Muir und K.W. Muir, J.Chem.Soc.Dalton, 2427 (1974)

Inwieweit sich dieser trans- Effekt des Carbenliganden auf eine Verlängerung der gegenüberliegenden Metall-C(Carben) Bindung auswirkt, ist im vorliegenden Fall eines homogenen Carbenkomplexes nicht abzuschätzen. In trans- $\left[\left\{p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}\right\}_2\text{C}\right]_2\text{AuJ}_2$ Kationen⁸⁶⁾ z.B. wurden die auffallend langen Gold (III)-C(Carben) Abstände (von 2.07 Å und 2.09 Å) ausschließlich auf diesen Effekt zurückgeführt.

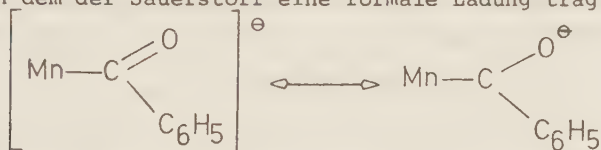
Reine Metall-Carben Einfachbindungen scheinen generell immer dann vorzuliegen, wenn der Carbenkohlenstoff von zwei Heteroatomen flankiert ist⁸⁷⁾. In diesen Fällen ist eine optimale Überlappung zwischen den gefüllten, "nicht bindenden" Orbitalen an den Heteroatomen und dem leeren p_z - Orbital des Carbenkohlenstoffs gewährleistet, so daß die ungünstigere $d\pi$ - $p\pi$ Beteiligung an der Metall-C(Carben) Bindung unterbleiben kann. So entspricht der C(Carben)-O Abstand von 1.32 Å dem Durchschnitt der $d_{\text{C(Carben)-O}}$ Werten verschiedener ein- und zweifach Heteroatoms substituierter Carbenkomplexe⁸⁷⁾ und ist mit dem C-O Abstand $d_{\text{C(sp}^2\text{)-OR}} = 1.36 \text{ Å}$ in organischen Estern⁸⁸⁾ vergleichbar. Der

86) Lj.M.-Muir, J. Organometal.Chem. 73, C45 (1974)

87) vgl. z.B. F.A. Cotton und C.M. Lukehart, Prog. Inorg.Chem. 16, 487 (1972)

88) Table of Interatomic Distances, Spec.Publ.Nr. 18, The Chemical Society, London, 1965, S21s

mittlere C(2)-N(3) Bindungsabstand, mit 1.29 Å an der unteren Grenze bisher bestimmter C(Carben)-N Abstände, nähert sich dem Wert für $d_{C-O} = 1.28 \text{ Å}$ im anionischen Benzoylkomplex $[h^5-C_5H_5 Mn (CO)_2 C(O)Ph]^{89)}$, in dem der Sauerstoff eine formale Ladung trägt:



Diese beiden Bindungsabstände um den Carbenkohlenstoff spiegeln klar die ungleich größere Effizienz des Elektronenpaares am elektropositiveren α -Stickstoffatom bei der Wechselwirkung mit dem unbesetzten $C(sp^2)-p_z$ Orbital wider. Offenbar konkurriert im Bis-aminocarbenkomplex (2)⁸⁴⁾ die tertiäre Butylamingruppe ähnlich erfolgreich mit dem Diäthylaminsubstituenten um das leere Carbenkohlenstoff-Orbital, so daß hier exakt die gleiche "Asymmetrie" um den Carbenkohlenstoff ($d_{C-NH^tBu} = 1.294(12)$, $d_{C-NEt_2} = 1.337(12) \text{ Å}$)⁸⁴⁾ vorgefunden wird.

89) V.E. Hädicke und W. Hoppe, Acta Cryst. B 27, 760 (1971)

Die Oxazolidin-2-yliden Liganden

Die entsprechenden Abmessungen in den zwei nicht symmetriebezogenen carbenoiden Heterozyklen stimmen innerhalb nur einer Standardabweichung völlig überein, so daß dem komplexen Kation fast ideale C_{2h} -Symmetrie zukommt. Die idealisierte Spiegelebene steht senkrecht auf der quadratisch-planaren Koordinationsebene und halbiert den Winkel C(12)-Pd-C(22) (Abb. 2). In den carbenoiden Ringen wird ein überraschend kurzer C4-C5 Abstand von durchschnittlich nur 1.45Å festgestellt, der möglicherweise auf eine starke thermische Bewegung dieser beiden Atome zurückzuführen ist.

Eine zweite Erklärungsmöglichkeit für die beobachtete Bindungsverkürzung bieten die sterischen Anforderungen der weitgehend eingeebneten Fünfringe, deren Abweichungen von den durch die Ringatome definierten besten Ebenen³⁹⁾ nur maximal 0.04Å betragen (Tab. 6).

Die strenge planare Anordnung der vier Atome Pd, O(1), C(2) und N(3) (maximale Abweichung : 0.01Å, Tab. 6) entspricht zwar der Anforderung für ein sp^2 -hybridisiertes C(2)-Atom, der Winkel von 109.2° am C-Atom im Ringinnern nähert sich aber vielmehr dem durch die Fünfringgeometrie zu erwartenden 108° - Winkel. Das gleiche gilt für den entsprechenden Bindungswinkel von nur $\approx 110^\circ$ am eben-

falls π -bindenden Sauerstoffatom. Demgemäß sind auch die Bindungswinkel um die $C(sp^3)$ -Atome C(4) und C(5) mit durchschnittlich 101.3° und 105.2° (Tab. 4) um vieles kleiner als ideale Tetraederwinkel (109.5°). Ein "normal" langer C(4)-C(5) Einfachbindungsabstand bei sonst gleichgebliebenen sterischen Gegebenheiten würde hier ein noch weitergehendes Zusammendrücken dieser Bindungswinkel um die sp^3 -C Atome im Ring erfordern, so daß es hier offenbar zu einem Kompromiß-stark verminderter C-C Bindungsabstand zugunsten weniger deformierter Bindungswinkel - gekommen ist.

Tab. 6: Abweichungen ($\text{\AA}$) der Ringatome von der jeweils besten Ebene^{a)}

Atom	E(I)	E(II)	Atom	E(III)	E(IV)
Pd	0.004		Pd	0.004	
O(11)	0.005	0.019	O(21)	0.004	0.016
C(12)	-0.014	0.008	C(22)	-0.013	0.001
N(13)	0.005	-0.030	N(23)	0.005	-0.017
C(14)	0.130	0.038	C(24)	0.077	0.024
C(15)	0.025	-0.034	C(25)	0.007	-0.023

^{a)}Die Ebenen sind wie folgt definiert, { Gleichung }:

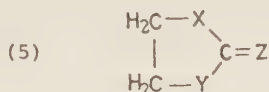
$$\begin{aligned}
 E(I) &: \text{Pd}-\text{C}(12) \left[-\text{N}(13) \right] -\text{O}(11), \\
 &\quad \{ 5.5x + 3.0285y + 5.7363z + 0.0039 = 0 \} \\
 E(II) &: \text{O}(11) -\text{C}(12) -\text{N}(13) -\text{C}(14) -\text{C}(15), \\
 &\quad \{ 5.4464x + 2.4997y + 5.9276z + 0.1176 = 0 \} \\
 E(III) &: \text{Pd}-\text{C}(22) \left[-\text{N}(23) \right] -\text{O}(21), \\
 &\quad \{ -3.1431x + 10.8356y + 1.3140z + 0.0035 = 0 \} \\
 E(IV) &: \text{O}(21) -\text{C}(22) -\text{N}(23) -\text{C}(24) -\text{C}(25), \\
 &\quad \{ -3.3736x + 10.7635y + 1.3484z + 0.0689 = 0 \}
 \end{aligned}$$

Die so auffallend kurze $C(sp^3)-C(sp^3)$ Bindung könnte somit als sterische Konsequenz der starken Elektronen-delokalisierung im $N=C=O$ Bereich zum Zwecke der Stabilisierung des metallkoordinierten aber nicht metallstabilisierten Carboniumions verstanden werden.

Ein ähnlicher kurzer Abstand ($d=1.47\text{\AA}$) wurde z.B. im exakt planaren Imidazolidin-Ring des Komplexes (4) beobachtet, während die entsprechende Bindung im trans-Isomeren (3) durch das Heraustreten eines der sp^3 -Kohlenstoffatome um $0.07\text{\AA}$ aus der Ringebene einen Wert von $1.49\text{\AA}$ erreicht⁸⁵⁾. Dagegen weichen die Ringatome des Monoheteroatom-substituierten (bzw.-stabilisierten) cyclischen Carbenliganden in trans-[Methyl-(2-oxacyclopentyliden)-bis-(dimethylphosphin)platin(II)] Kation⁹⁰⁾ bis zu $0.14\text{\AA}$ von einer ideal planaren Anordnung ab, was einem langen $C(4)-C(5)$ Abstand ($1.55\text{\AA}$) und einen relativ kurzen Pt-C(Carben) Abstand ($2.00(2)\text{\AA}$) zur Folge hat.

90) R.F. Stepaniak und N.C. Payne, J.Organometal.Chem. 72,453 (1974)

In Fünfringheterozyklen des Types



wurden sehr unterschiedliche C-C Bindungslängen gemessen⁹¹⁾. Auffallend kurze Abstände wurden zumeist dann vorgefunden, wenn Z eine elektronegativere Gruppierung war (Tab. 7).

Tab. 7: C(sp³)-C(sp³) Bindungsabstand in (5)

Z	X	Y	d _{C-C} (Å)	Lit
NR	NH	NH	1.491	92
O	NH	O	1.497	93
S	NH	NH	1.550	94
NH ₂ ⁺	Se	NH	1.450	95
S	NH	NH	1.570	96
S	NH	NH	1.620	97

91) A.R. Katritzky: "Physical Methods in Heterocyclic Chemistry", Vol. V, Academic Press, New York, 1972.

92) G.J. Palenik, Acta Cryst. 19, 47 (1965)

93) Zit. in l.c. 91, S. 42, Nr. 130

94) O.Foss, H.M. Kjøge und K. Marøy, Acta Chem. Scand. 19, 2349 (1965)

95) L.Karle, Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 7, 811 (1968)

96) L.Cavalca, M.Nardelli und G.Fava, Acta Cryst. 13, 125 (1960)

97) W.T. Robinson, S.L. Holt und G.B. Carpenter, Inorg. Chem. 6, 605 (1967)

Auch in diesem Bild lassen sich demnach die Bindungsverhältnisse in metallkoordinierten Carbenen am besten mit denen in entsprechenden Carbonylderivaten (Ersatz: Pd^{II} gegen O) vergleichen⁹⁸⁾.

98) Auf die enge Verwandtschaft zwischen metallkoordinierten Alkoxy(alkyl)-carbenen und Carbonsäureestern wiesen zuerst Fischer und Maasböl hin: E.O. Fischer und A. Maasböl, Chem. Ber. 100,2445(1967)

IV. Zur Kristall- und Molekülstruktur von Penta-
carbonyl(N -Isocyan-2,6-dimethylpiperidin)-
chrom(O), (I).

IV.1 Einleitung

Zu den interessantesten "funktionellen"⁷⁷⁾ Isocyaniden zählen zweifellos diejenigen, in denen eine funktionelle Gruppe direkt an die Isocyanfunktion gebunden ist. Hier wird man den stärksten Einfluß sowohl auf die Reaktivität der Isocyangruppe als auch auf die Ligandeneigenschaft der Isocyanide erwarten.

Heteroatomisocyanide $Y-NC$ (Y =Heteroatom) sind Spezialfälle solcher Isocyanide. Während sich nur zwei Sorten von Heteroatomisocyaniden als frei existenzfähig erwiesen haben, nämlich die N- Isocyanide $CN-NR_2$ und das O- Isocyanid $CN-O^{\ominus 99)$, sind in Metallkomplexen auch andere Heteroatomisocyanide ($Y=H, BX_3, SiR_3, GeR_3, SnR_3$) stabilisiert worden.

Die bisher nur wenig untersuchten N-Isocyanide sind thermolabil; der Einbau in Metallkomplexe ist mit einem erheblichen Stabilitätszuwachs verbunden, der sie spektroskopischen und präparativen Zwecken bequem zugänglich macht. Hierbei zeigt sich, daß

N-Isocyanide um vieles bessere Elektronendonatoren sind als C-Isonitrile; andererseits aber deuten die IR-Spektren höhersubstituierter Metall-VIb-Carbonylderivate auf ein ausgeprägtes Acceptorverhalten hin. Auffallend ist darüberhinaus die außerordentlich hohe Reaktionsbereitschaft Metall(O)-koordinierter N-Isocyanide gegenüber Nucleophilen, die selbst die von CO-Liganden noch weit übertrifft.

Offenbar hat der Ersatz eines Alkylrestes durch eine Dialkylaminogruppe tiefgreifende Änderungen in Reaktivität und Ligandeneigenschaft des Isonitrils bewirkt, die sich durch IR- und NMR-spektroskopische Untersuchungen nicht widerspruchsfrei deuten lassen.

Die Röntgenstrukturanalyse eines Pentacarbonyl-(isocyanamin)-chrom(O)-Komplexes sollte zur Klärung der Bindungsverhältnisse in diesen Verbindungen beitragen und darüberhinaus erstmals Strukturparameter eines N-Isonitrilliganden erstellen.

- 99) W. Beck, Organomet. Chem. Rev. A 7,159 (1971) und dort zit.Lit.

IV.2 Experimenteller Teil

Geeignete Kristalle¹⁰⁰⁾ für die Röntgenstrukturuntersuchung wurden durch langsames Sublimieren von (1) im Hochvak. bei 30-40°C erhalten.

Kristalldaten

$\text{CrH}_{14}\text{C}_{13}\text{N}_2\text{O}_5$ (1), Molmasse 330.26, kristallisiert im orthorhombischen System. Die Zellkonstanten $a=8.69$, $b=13.09$ und $c=14.02$ Å ($V=1595\text{Å}^3$) wurden aus Weissenberg- ($\text{Cu}_{K\alpha}$ -Strahlung) und Präzessionsaufnahmen ($\text{Mo}_{K\alpha}$ -Strahlung) mehrerer verschieden orientierter Kristalle gewonnen. Die Dichte wurde nach der Flotationsmethode zu ungefähr 1.5 g cm^{-3} ermittelt. Damit errechnet sich ein Zellinhalt von vier ($Z=4.3$)

$\text{CrC}_{13}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_5$ -Formelmassen. Die beobachteten systematischen Auslöschungen für die Reflexe $hk0$, $h=2n+1$ und $0kl$, $k+1=2n+1$ sind mit den Raumgruppen Pnma (D_{2h}^{16} , Nr. 62) und $\text{Pna } 2_1$ (C_{2v}^9 , Nr. 33) vereinbar^{12a)}.

Datensammlung

Ein rautenförmiger Kristall mit den Abmessungen $0.4 \times 0.35 \times 0.45 \text{ mm}$ wurde mit der längsten Achse parallel

100) Herrn Dr. W.P. Fehlhammer sei an dieser Stelle für die Überlassung der untersuchten Kristalle gedankt.

zur ϕ -Achse auf ein automatisiertes Diffraktometer (Fa.Siemens-AED-Diffraktometer + PDP-8-Rechner) montiert und anhand von 10 Nichtachsenreflexen zentriert. Aus diesen Meßwerten ergaben sich durch Rechnung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate die folgenden genauen Gitterkonstanten:

$$a = 8.687, \quad b = 13.092, \quad c = 13.964 \quad (\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ).$$

Die integrierten Intensitäten von insgesamt 5193 Reflexdaten der Oktanten hkl und $\bar{h}kl$ wurden im Bereich von $5^\circ \leq \theta \leq 30^\circ$ vermessen ($\text{Mo}_{K\alpha}$ -Strahlung, 2 Nb-Filter verschiedener Stärke). Nach Datenreduktion¹⁴⁾ und Mischen der Oktanten¹⁶⁾ verblieben noch 1984 unabhängige, von Null verschiedene Strukturfaktoren. Als Streufaktoren kamen die Werte von Hanson et al.¹⁸⁾ zur Anwendung. Eine Absorptionskorrektur wurde bislang nicht vorgenommen.

Strukturanalyse und -verfeinerung

Die Lösung der Struktur erfolgte nach der konventionellen Schweratommethode. Versuchweise wurde die Analyse zunächst in der häufiger auftretenden zentrosymmetrischen Raumgruppe $Pnma$ begonnen, die bei $Z=4$ eine spezielle Lage für das Molekül fordert. Die damit einzig mögliche Position auf der kristallographischen Symmetrieebene bringt allerdings für das

Molekül so starke sterische Beschränkungen mit sich, daß sich in einem späteren Stadium der Strukturaufklärung eine Umindizierung nach $\text{Pna}2_1$ als vorteilhaft erweisen könnte¹⁰¹⁾.

Eine Patterson-Synthese mit 719 Reflexen ($Q=0.75$)¹⁶⁾ des Bereichs $\sin \theta/\lambda \leq 0.5$ ergab die Position des Chroms. Nach einer kleinsten Fehlerquadrate-Verfeinerung der Chromlagen (bei festgehaltener Y-Koordinate) konnten einer nachfolgenden Fourier-Synthese bereits die Positionen sämtlicher leichten Atome entnommen werden.

Eine Verfeinerung aller Lageparameter und der zugehörigen isotropen Temperaturfaktoren unter Verwendung der Reflexdaten mit $\sin \theta/\lambda < 0.8$ und $Q=0.75$ erbrachte einen Übereinstimmungsfaktor von 0.21. Für einen weiteren Verfeinerungszyklus wurden zwei getrennte Datensätze (entsprechend den bei der Datensammlung verwendeten, unterschiedlichen Filterstärken) erstellt und Chrom mit anisotropen thermischen Schwingungsparametern^e eingegeben, was R auf 0.15 absinken ließ. Eine in diesem Stadium gerechnete Differenz-Fouriersynthese wies nur

101) Vgl. z.B. R. Böhme und H. Burzlauff, Chem. Ber. 107, 832 (1974).

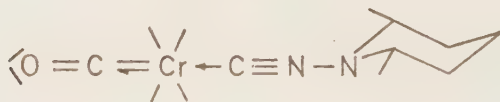
noch kleine Restelektronendichten im Bereich um das Chromatom auf. Ein sich hieran anschließender weiterer Zyklus führte dann zu einer Verbesserung auf $R=12\%$ ¹⁷⁾.

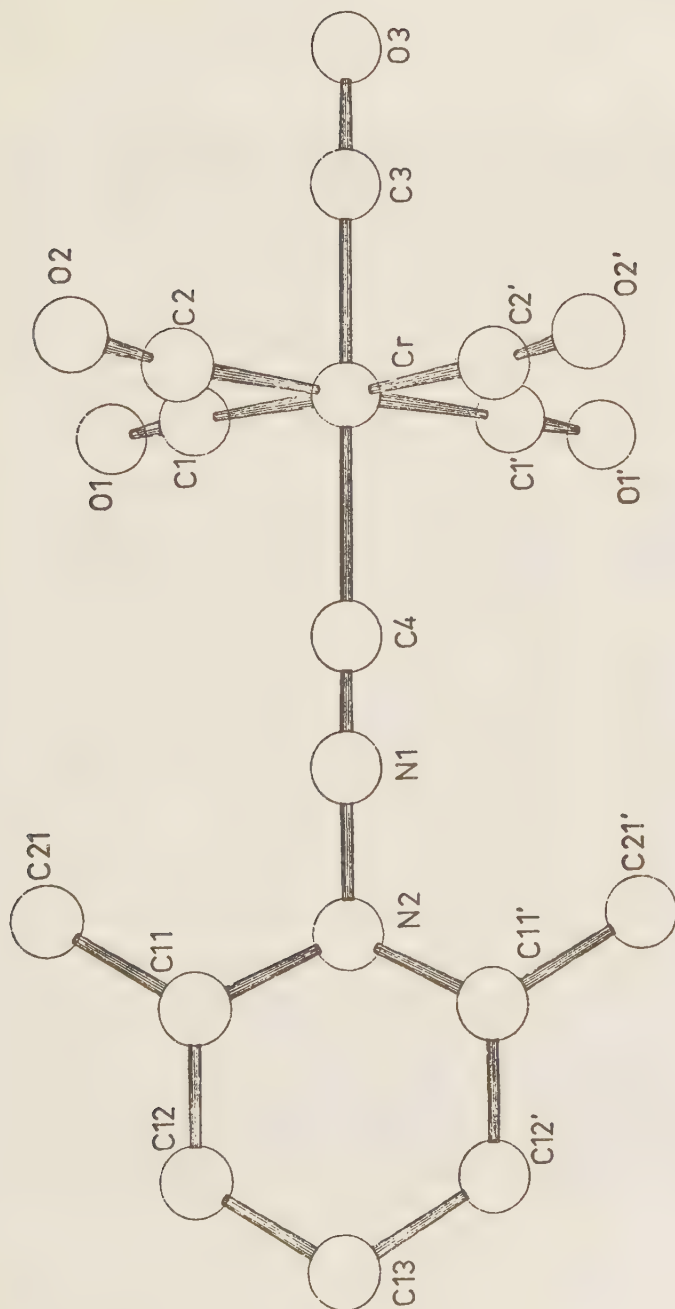
IV.3 Ergebnisse und Strukturbeschreibung

Tab. 1 enthält die Bindungslängen und -winkel, Abb. 1 zeigt eine Ansicht des Moleküls.

Das Kristallgitter baut sich aus diskreten $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{-N-Isonitril-Molekülen}$ (1) mit pseudooktaedrischer Umgebung des Schweratoms auf. Die sehr unterschiedlichen $\text{Cr-C}_{(\text{CO})}$ -Abstände für die cis- und trans-ständigen Carbonylliganden weisen zusammen mit den entsprechenden Differenzen in den C-O-Bindungsabständen auf einen starken trans-(Donor)-Effekt des N-Isonitrilliganden hin. Der trans-CO-Ligand hat dabei gemäß (2) den Hauptanteil der auf das Metall aufgebrachten Ladung in seine antibindenden Orbitale zu übernehmen.

(2)





Abbild. 1 Pentacarbonyl(N-Isocyan-2,6-dimethylpiperidin)chrom(0)

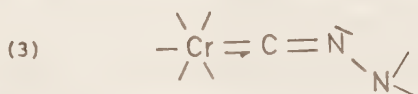
(Projektion auf die YZ-Ebene)

Insofern bestätigen die bisherigen Ergebnisse der Strukturanalyse die aufgrund von IR-Daten gemachten Aussagen über die Bindungsverhältnisse in Isoncyanaminderivaten der Metallcarbonyle^{77a)}.

Der Dimethylpiperidinring des Liganden liegt in der Sesselform vor, die beiden Methylgruppen besetzen äquatoriale Positionen.

Mit einem Winkel am N(1) von ca. 162° weicht das koordinierte N-Isonitril von einer linearen Anordnung, wie sie im allgemeinen bei Isonitrilkomplexen beobachtet wird¹⁰²⁾, signifikant ab¹⁰³⁾.

Dies könnte für eine Beteiligung von Grenzstrukturen wie (3) mit Chrom-N-Isonitril-Rückbindung sprechen, was zudem einige IR-spektroskopische Anomalien



erklären würde^{77a)}. Allerdings hat sich gerade dieser Winkel bei jeder der Verfeinerungen unerwartet stark verändert, so daß jede weitergehende Deutung unterbleiben

102) Vgl. z.B. F. Bonati und G. Minghetti, *Inorg.Chim.Acta* 9, 95 (1974).

103) Vgl. J.B. Wilford, N.D. Smith u. H.M.Powell, *J.Chem. Soc. A*, 1544 (1968); B. Jovanović, Lj.M. -Muir und K.W.Muir, *J.Chem.Soc. Dalton*, 1178 (1972)

sollte. Gegen eine Betätigung der Isonitrilliganden als Acceptoren spricht überdies der sehr konstante, überaus kurze C-N(1)-Bindungsabstand, der einem hohen CN-Bindungsgrad und damit Grenzform (2) entspricht.

Tab.1: Abstände (Å) und Winkel (°)

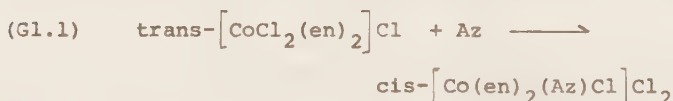
Cr	-C(1)	1.944(12)	Cr	-C(1) -O(1)	177.8(10)
Cr	-C(2)	1.865(11)	Cr	-C(2) -O(2)	175.9(10)
Cr	-C(3)	1.791(15)	Cr	-C(3) -O(3)	170.0(16)
Cr	-C(4)	2.041(12)	Cr	-C(4) -N(1)	176.7(14)
C(1)	-O(1)	1.121(15)	C(4)	-N(1) -N(2)	164.3(15)
C(2)	-O(2)	1.151(14)	N(1)	-N(2) -C(11)	109.3(6)
C(3)	-O(3)	1.223(21)	C(11)	-N(2) -C(15)	112.5(10)
			N(2)	-C(11) -C(21)	112.5(9)
C(4)	-N(1)	1.104(16)	N(2)	-C(11) -C(12)	109.5(9)
N(1)	-N(2)	1.407(15)	C(12)	-C(11) -C(21)	114.9(9)
N(2)	-C(11)	1.493(11)	C(11)	-C(12) -C(13)	114.4(10)
			C(12)	-C(13) -C(14)	110.5(13)
C(11)	-C(21)	1.523(15)			
C(11)	-C(12)	1.474(15)			
C(12)	-C(13)	1.519(15)			

a) Die eingeklammerten Zahlen bezeichnen die Standardabweichungen in Einheiten der letzten angegebenen Dezimalstelle.

V. Absolute Konfiguration eines h^5 -Cyclopentadienyl-dicarbonylmolybdän-Chelat-Komplexes

V.1 Einleitung.

Bei Umsetzungen von Aziridinen mit Übergangsmetallkomplexen tritt in der Regel der nucleophile Charakter des freien Elektronenpaares am Stickstoff in den Vordergrund: solche Reaktionen verlaufen ohne Spaltung des Dreirings unter Koordination des Stickstoffatoms an das Metall. Aziridine verhalten sich hier also wie sekundäre Amine, wie etwa die folgende Reaktion¹⁰⁴⁾ zeigt:

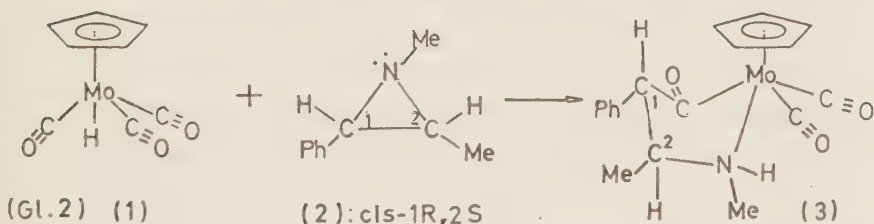


Bei der Reaktion von Aziridinen mit besonders reaktiven Übergangsmetallcarbonylhydriden beobachtet man allerdings eine Spaltung des Aziridinrings, die unter geeigneten Bedingungen zu Fünfring-Chelatkomplexen führen kann. Verwendet man bei derartigen Umsetzungen substituierte chirale Aziridine, so entstehen chirale Metallkomplexe. Bemerkenswert dabei ist, daß mit geeigneten Substituenten die Bildung der chiralen Komplexe

104) T.B. Jackson und J.O. Edwards, *Inorg.Chem.* 1, 389 (1962)

unter vollständiger asymmetrischer Induktion verläuft.

Ein Beispiel hierfür gibt die nachfolgende Reaktion:^{105,106}:



Da das Metallzentrum und der Stickstoff durch die Chelatbildung auch chiral werden, sollte die Synthese bis zu 16 diastereoisomere Produkte ergeben. Das Kristallinat zeigt jedoch eine einheitliche Morphologie. Auch eingehendere Untersuchungen (insbesondere ¹H-NMR- und CD-Spektroskopie sowie fraktionierte Kristallisation) liefern keine Hinweise auf das Vorliegen mehrerer diastereoisomerer Formen des Komplexes.

Eine Röntgenstrukturanalyse der Verbindung (3) sollte nachweisen, welches der Isomeren im Kristall vorliegt. Da aufgrund chemischer Untersuchung feststand, daß sich die Konfiguration am Kohlenstoff C² bei Synthese des

105) W.Beck, W.Danzer und R.Höfer, Angew.Chem. 85,87 (1973)

106) W. Beck, W. Danzer, A.Liu und G. Huttner, Angew. Chem. 88, 511 (1976); Angew.Chem. Int.Ed. 15 (1976)

Chelattrings nicht ändert, war eine einfache Unterscheidung der Enantiomeren möglich, ohne daß dazu die Methode der anomalen Dispersion angewendet werden mußte¹⁰⁷⁾.

Es war zu erwarten, daß die vollständige Bestimmung des Baus der chiralen Verbindung (3) auch wesentliche Aussagen über den Ablauf der Reaktion (Gl. 2) zulassen würde¹⁰⁶⁾.

V.2 Strukturbestimmung

Ein Kristall (0.25 x 0.25 x 0.30 mm) von (3) wurde unter Stickstoff in eine Glaskapillare eingeschmolzen. Seine Zellkonstanten wurden durch Präzessionsaufnahmen näherungsweise ermittelt und durch Anpassung an die 2θ -Werte 15 hoch indizierter Reflexe ($2\theta > 20^\circ$, Vierkreis-Diffraktometer SYNTEX-P2₁, Graphit-Monochromator, λ -Mo_{K α} = 71.069 pm) verfeinert.

Die Meßdaten wurden nach der ω -Scan-Methode gesammelt: $\Delta\omega = 1^\circ$, $0.9 \leq \dot{\omega} \leq 27.9^\circ \text{min}^{-1}$, Untergrundmesszeit = Peakmesszeit. Die Lösung (Schweratommethode) und die Verfeinerung (volle Matrix) der Struktur erfolgten mit dem Struktur-

107) Vgl. z.B. S.J. LaPlaca, I. Bernal, H. Brunner und W.A. Herrmann, Angew. Chem. 87, 379 (1975); Angew. Chem. Int. Ed. 14 (1975)

Lösungsgerät SYNTEX-XTL zunächst in der Raumgruppe $P 4_1 2_1 2$ (1292 Diffraktometerdaten). Die absolute Konfiguration des Komplexes wurde aufgrund der Kenntnis der Konfiguration an einem Kohlenstoffatom (C5 in Abb. 1) der Verbindung ermittelt. Nach dieser Festlegung erwies sich die zu $P 4_1 2_1 2$ enantiomorphe Raumgruppe $P 4_3 2_1 2$ als richtig, auf die daher die in Tab. 1 angegebenen Parameter bezogen sind. Die Restelektronendichte beträgt maximal $0.3e\text{\AA}^{-3}$ und der Übereinstimmungswert $R_1=0.056$.

V.3 Diskussion

Koordinationsgeometrie und Kristallbau

Eine Ansicht des Moleküls gibt Abb. 1; Kristall- und Strukturdaten finden sich in Tab. 1.

Im Kristall werden die einzelnen Moleküle durch Wasserstoffbrücken zwischen N und O3 miteinander verbunden ($N-H...O=2.91\text{\AA}$) (Abb. 2).

Wie aus Röntgenstrukturuntersuchungen an einigen Monocyclopentadien-substituierten Molybdänkomplexen

Tab. 1: Struktur- und Kristalldaten von (3)

ATOM	X/A	(SD)	Y/B	(SD)	Z/C	(SD)	ATOME	ABSTAND	[PM]
M0	-0.1852	(1)	0.6597	(1)	-0.1797	(1)	M0 - C1	200	(1)
C1	-0.265	(1)	0.659	(1)	-0.280	(1)	M0 - C2	202	(1)
C2	-0.233	(1)	0.771	(1)	-0.182	(1)	C1 - 01	112	(2)
C3	-0.120	(1)	0.617	(1)	-0.295	(1)	C2 - 02	112	(2)
C4	-0.051	(1)	0.664	(1)	-0.331	(1)	M0 - C3	217	(1)
C5	-0.046	(1)	0.747	(1)	-0.284	(1)	M0 - N	225	(1)
N	-0.057	(1)	0.727	(1)	-0.183	(1)	C3 - C4	149	(2)
01	-0.308	(1)	0.659	(1)	-0.337	(1)	C4 - C5	155	(2)
02	-0.250	(1)	0.893	(1)	-0.180	(1)	C5 - N	158	(1)
03	-0.1337	(5)	0.5521	(5)	-0.3330	(5)	C3 - 03	123	(1)
C6	-0.040	(1)	0.785	(1)	-0.289	(1)	C4 - C21	148	(1)
C7	-0.065	(1)	0.803	(1)	-0.128	(1)	C5 - C6	158	(2)
C11	-0.134	(1)	0.599	(1)	-0.044	(1)	N - C7	152	(2)
C12	-0.207	(1)	0.696	(1)	-0.027	(1)	M0 - C11	242	(1)
C13	-0.267	(1)	0.597	(1)	-0.077	(1)	M0 - C12	235	(1)
C14	-0.225	(1)	0.595	(1)	-0.129	(1)	M0 - C13	230	(1)
C15	-0.142	(1)	0.541	(1)	-0.103	(1)	M0 - C14	231	(1)
C21	-0.052	(1)	0.672	(1)	-0.429	(1)	M0 - C15	236	(1)
C22	-0.119	(1)	0.702	(1)	-0.474	(1)	C11 - C12	139	(2)
C23	-0.117	(1)	0.719	(1)	-0.570	(1)	C12 - C13	140	(2)
C24	-0.050	(1)	0.696	(1)	-0.614	(1)	C13 - C14	148	(2)
C25	0.016	(1)	0.661	(1)	-0.576	(1)	C14 - C15	142	(2)
C26	0.017	(1)	0.647	(1)	-0.478	(1)	C15 - C11	138	(2)

ATOM	B11	(SD)	B22	(SD)	B33	(SD)	B12	(SD)	B13	(SD)	B23	(SD)
M0	4.72	(5)	5.07	(6)	3.14	(3)	0.47	(4)	0.44	(4)	0.53	(4)
C1	5.1	(7)	5.6	(8)	4.9	(6)	0.7	(6)	0.9	(5)	0.1	(6)
C2	5.7	(8)	7.4	(9)	4.9	(6)	-1.3	(6)	1.0	(7)	0.6	(7)
C3	3.6	(6)	3.9	(6)	2.4	(4)	-0.7	(5)	-0.7	(4)	-0.5	(4)
C4	4.8	(6)	4.2	(6)	2.2	(4)	-0.2	(5)	1.1	(4)	0.9	(5)
C5	4.3	(7)	6.2	(7)	3.5	(5)	-0.1	(6)	0.4	(5)	0.0	(5)
N	4.0	(5)	5.4	(5)	3.2	(4)	-0.6	(4)	0.9	(4)	-0.9	(4)
01	5.4	(5)	10.8	(7)	6.8	(5)	1.8	(5)	-2.6	(4)	0.0	(5)
02	8.1	(6)	6.0	(5)	10.3	(6)	3.3	(5)	1.8	(6)	2.2	(5)
03	6.0	(5)	5.2	(4)	3.8	(4)	-0.3	(4)	0.9	(4)	0.7	(4)
C6	6.9	(9)	6.8	(9)	4.8	(6)	-3.0	(7)	0.9	(6)	-0.1	(6)
C7	7.0	(8)	6.0	(8)	4.2	(6)	-1.2	(7)	0.8	(6)	-1.2	(6)
C11	7.2	(8)	5.1	(7)	3.7	(5)	-0.8	(6)	0.9	(5)	2.4	(5)
C12	7.6	(9)	5.7	(8)	2.8	(5)	1.4	(6)	1.3	(5)	1.3	(5)
C13	6.3	(8)	8.9	(9)	3.7	(5)	-0.1	(7)	1.7	(6)	2.5	(7)
C14	15.8	(16)	4.8	(8)	2.7	(5)	-3.3	(9)	-0.9	(7)	0.9	(6)
C15	6.0	(8)	5.0	(7)	5.2	(6)	1.5	(6)	-0.2	(6)	1.6	(6)
C21	4.3	(6)	6.6	(8)	3.2	(5)	1.0	(6)	0.4	(5)	2.1	(6)
C22	5.2	(7)	9.2	(10)	3.8	(6)	0.8	(7)	-0.5	(5)	-0.2	(6)
C23	6.2	(8)	11.4	(11)	4.3	(6)	0.3	(8)	-1.1	(7)	-0.3	(8)
C24	6.8	(8)	7.7	(9)	3.3	(5)	-1.7	(7)	1.0	(6)	0.6	(6)
C25	6.7	(8)	11.3	(11)	4.2	(6)	1.4	(9)	2.2	(6)	-0.4	(8)
C26	6.9	(9)	11.7	(12)	4.1	(7)	3.4	(9)	2.4	(6)	0.9	(7)

ATOM	WINKEL [°]
C1 - M0 - C2	74.6 (5)
C1 - M0 - C3	74.2 (5)
C2 - M0 - N	83.4 (4)
C3 - M0 - N	73.3 (4)
C1 - M0 - N	124.2 (4)
C2 - M0 - C3	119.2 (5)
M0 - C1 - 01	178 (1)
M0 - C2 - 02	178 (1)
M0 - C3 - 03	123.9 (7)
M0 - C3 - C4	119.5 (7)
M0 - N - C5	108.7 (6)
M0 - N - C7	115.5 (7)
C5 - N - C7	109.7 (8)
C4 - C5 - N	103.4 (8)
C4 - C5 - C6	112.1 (9)
N - C5 - C6	109.6 (9)
C3 - C4 - C5	110.3 (9)
C3 - C4 - C21	112.8 (9)
C5 - C4 - C21	111.3 (9)

KRISTALLDATEN

C18 H19 M0 N O3, TETRAGONAL,

RAUMGRUPPE $P 4_3 2_1 2$, $A = B =$ 1662.5(10), $C = 1495(1)$ PM, $Z = 8$, $D(\text{BER}) = 1.26$, $D(\text{GEM}) =$ 1.36 CH^{-3} , 1292 MESSDATEN, $R_1 = 0.056$, $R_2 = 0.055$.

Der Temperaturfaktor T ist gegeben durch:

$$T = \exp \left[-1/4 (h^2 a^*^2 B_{11} + \dots + 2hka^* b^* B_{12} + \dots) \right];$$

B in 10^4 pm^2 .

bekannt¹⁰⁷⁻¹¹²⁾, besitzt das Metallatom auch hier ein tetragonal-pyramidales Koordinationspolyeder, dessen Spitze durch den π -gebundenen Liganden besetzt wird. Fast parallel (3.4°) zur Ringebene bilden die vier übrigen koordinierten Atome - der Stickstoff, die Acyl- sowie Carbonylkohlenstoffe C3, C1 und C2 - die Basis der Pyramide, in einem Abstand von $1.01 \text{ \AA}$ unter dem Zentralmetallatom. Die Abweichungen von der dadurch definierten besten Ebene betragen maximal $0.04 \text{ \AA}$.

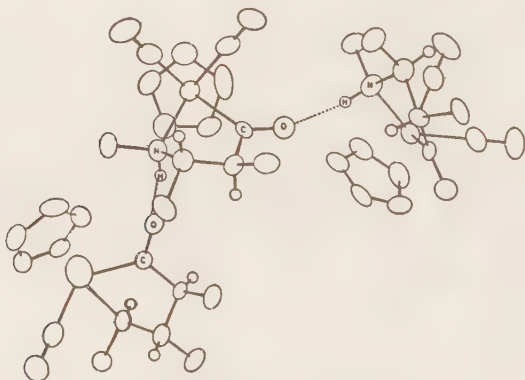


Abb. 2

- 108) M.R. Churchill und J.P. Fennessey, Inorg.Chem. 6, 1213 (1967)
- 109) P.H. Bird und M.R. Churchill, Inorg.Chem. 7, 349, (1968)
- 110) R.H. Fenn und J.H. Cross, J.Chem.Soc. A, 3312 (1971)
- 111) A.T. McPhail, G.R. Knox, C.G. Robertson und G.A. Sim, J.Chem.Soc. A, 205 (1971)
- 112) G.A. Jones und L.J. Guggenberger, Acta Cryst. B 31, 900 (1975)

Der π -Cyclopentadienylligand

Kennzeichnend für diese Klasse von Molybdän-Komplexverbindungen ist vor allem die Orientierung des π -Liganden relativ zu den σ -Bindungen. In Abb. 1, der Projektion des gesamten Moleküls auf die Ebene des Cyclopentadienylsystems liegt der Aminoligand direkt über einem Ringatom (C11), während ein Carbonylligand (C1- O1) die gegenüberliegende C13-C14 Bindung halbiert. Diese Rotationsstellung hat offenbar einen Einfluß auf die Mo-C_{cp} Abstände; die Bindung Mo-C11 ist unverhältnismäßig länger als die restlichen Mo-C_{cp} Bindungsabstände. Durch einen Vergleich mit analogen Spezies in Tab. 2 erweist sich dieses Bindungsmuster keineswegs als untypisch oder unsignifikant.

Es ist anzunehmen, daß der Grund für die ungleichen Mo-C_{cp} Abstände nicht nur in den thermischen Schwingungen zu finden ist: in (II) ist die Bewegungsfreiheit des fünfgliedrigen Rings im Azulen stark eingeschränkt; trotzdem beobachtet man auch hier den gleichen Effekt. Die unterschiedlichen Mo-C_{cp} Bindungslängen können möglicherweise erklärt werden durch: i) die π -Rückbindung des zu Mo-C11 trans-ständigen Liganden und, speziell in (3), insbesondere ii) den Raumbedarf des Methylsubstituenten am Stickstoff. In der Tat schließt der C11-C7 Abstand

von $3.796\text{\AA}$ eine van-der-Waals'sche Wechselwirkung¹¹³⁾ nicht aus, die nach Berechnungen von Gollogly und Hawkins¹¹⁴⁾ am wirksamsten durch eine Distorsion der axialen Liganden (hier der Mo-Cl1 Bindung) minimisiert wird.

Tab. 2: Molybdän-C(Cyclopentadienyl) Abstände ($\text{\AA}$) in einigen tetragonal-pyramidalen Komplexen^{a)}

Bindung ^{b)}	I ¹⁰⁸⁾	II ¹⁰⁹⁾	III ¹¹⁰⁾	IV ¹¹¹⁾	V ¹¹²⁾	(3)
Mo-Cl1	2.390	2.439	2.38	2.425	2.42	2.42
Mo-Cl2	2.367	2.359	2.26	2.328	2.34	2.35
Mo-Cl3	2.331	2.286	2.19	2.267	2.33	2.30
Mo-Cl4	2.342	2.313	2.27	2.279	2.26	2.31
Mo-Cl5	2.350	2.391	2.30	2.368	2.34	2.36
Mittelwert	2.356	2.358	2.28	2.333	2.34	2.35

^{a)} I = $\text{CpMo}(\text{CO})_3\text{C}_3\text{H}_7$; II = $[\text{C}_{10}\text{H}_8\text{Mo}(\text{CO})_3\text{CH}_3]_2$; III = $\text{CpMo}(\text{CO})_2^- \text{J}(\text{P}^t\text{Bu}_3)$; IV = $\text{Cp Mo}(\text{CO})(\text{NCO})(\text{PPh}_3)_2$; V = $\text{CpMo}(\text{CO})_2^- (\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)$.

^{b)} Benennung der Ringatome entspricht Abb. 1; Cl1 ist dabei das Kohlenstoffatom, das transständig zu einer Carbonylgruppe und direkt unter einem Liganden liegt.

113) Die Halbdicke eines Aromaten wird auf $1.7\text{\AA}$, der van der Waals'sche Radius einer Methylgruppe auf $2.0\text{\AA}$ geschätzt (l.c.59)

114) J.R. Gollogly und C.Y. Hawkins, Inorg.Chem.8, 1168 (1969)

Die Metall - σ - Bindungen

Mo-C_{CO} bzw. C-O_{CO} Bindungslängen der linearen Mo-C-O Gruppierungen (2.01 bzw. 1.12Å und 178° ± 1°) entsprechen den üblichen Werten¹⁰⁷⁻¹¹²⁾.

Der Mo-N Abstand von 2.25(1)Å fällt in den erwarteten Bereich (2.22-2.32 Å) für einfache σ -Bindungen (s.a. Kap. II.3), wie sie in zahlreichen Molybdänkomplexen mit Aminosäuren¹¹⁵⁾ anzutreffen sind.

Der Abstand Metall-Acylkohlenstoff (d= 2.17Å) ist dagegen deutlich kürzer als die Mo-C Einfachbindungen in bekannten Molybdänalkylkomplexen (z.B. 2.40Å in CpMo(CO)₃CH₂CH₃¹¹⁶⁾, 2.38Å in C₁₀H₈Mo(CO)₃CH₃¹⁰⁹⁾ und 2.36Å in CpMo(CO)₃CH₂CO₂H¹¹⁷⁾). Die hier beobachtete Kontraktion von rund 0.2Å - typisch für die wenigen hauptsächlich durch Churchill und seine Mitarbeiter

115) C.K. Prout, G.B. Allison, L.T.J. Delbaere und E.Gore, Acta Cryst. B 28, 3043 (1972) und dort zit. Lit.

116) M.J. Bennett und R.Mason, Proc.Chem.Soc., 273 (1963)

117) J.K.P. Aryaratne et al., J.Chem.Soc.A, 1309 (1969)

aufgeklärten Strukturen von Übergangsmetallacylverbindungen^{112), 118)} - ist sicherlich nicht allein auf die Differenz in den Kovalenzradien von sp^2 - und sp^3 -hybridisierten Kohlenstoffatomen zurückzuführen.

In einer systematischen Untersuchung konnten Cotton und Wing¹¹⁹⁾ eine starke Abhängigkeit der Mo-C Bindungslängen von der Bindungsordnung feststellen. Nachdem der Unterschied in der σ -Bindungsstärke von Mo-C_{Acyl} und Mo-C_{Alkyl} Bindungen gering sein dürfte, wie der Vergleich der C-C Abstände in C-C=C und C-C=O (1.510(5) Å bzw. 1.506(5) Å)¹²⁰⁾ zeigt, ist die beobachtete Bindungslänge direkt ein Maß für die $M \rightarrow C$ Rückbindung. Diese Auffassung wird zum Teil durch IR-Befunde bestätigt: die große bathochrome Verschiebung der ketonischen Schwingungsfrequenz ($\nu_{C=O}$ hier = 1584 cm^{-1} gegenüber

118) M.R. Churchill und J.P. Fennessey, Inorg. Chem. 7, 953 (1968); J.P. Fennessey, Ph.D. Thesis, Harvard University, Jan. 68; M.R. Churchill, B.G. de Boer und J.J. Hackbarth, Inorg. Chem. 13, 2098 (1974); M.R. Churchill u. S.W.-Y. Chang, Inorg. Chem. 14, 1680 (1975); M.R. Churchill, K.-N. Chen. Inorg. Chem. 15, 789 (1976)

119) F.A. Cotton und R.M. Wing, Inorg. Chem. 4, 314 (1965)

120) Table of Interatomic Distances, Spec. Publ. Nr. 18, The Chemical Society, London, S15s.

1705 - 1725 cm^{-1} in aliphatischen Ketonen¹²¹⁾, weist auch auf eine starke Delokalisierung der Elektronendichte vom Metall zum Liganden hin, gemäß:



Hier ist jedoch eine quantitative Aussage nicht gegeben, denn ein Vergleich zwischen IR-Absorptionen von freien und komplexgebundenen Liganden ist nur unter Vorbehalt zulässig. Hinzu kommt die Wasserstoffbrückenbindung, die sicher auch für eine gewisse Frequenzerniedrigung verantwortlich ist (s.o.).

Die Koordinationsgeometrie am Acylkohlenstoff C3 ist normal: die Winkel Mo-C3-O3 (123.9°), O3-C3-C4 (116.5°) und Mo-C3-C4 (119.5°) liegen innerhalb der Fehlergrenzen bei dem für sp^2 -Hybridisierung erwarteten Wert von 120° . Die Abstände $d_{\text{C3-O3}} = 1.23(1)\text{\AA}$ und $d_{\text{C3-C4}} = 1.49(2)\text{\AA}$ entsprechen ebenfalls den erwarteten Werten von $1.215(5)\text{\AA}$ für eine Keto-⁸⁸⁾ bzw. $1.51\text{\AA}$ für eine $\text{C}(\text{sp}^2)-\text{C}(\text{sp}^3)$ ¹²⁰⁾ Bindung.

121) L.J. Bellamy, "the Infrared Spectra of Complex Molecules", John Wiley & Sons, Inc., N.Y., 1958

Der Chelatring

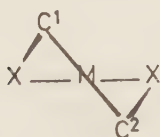
Für die Aufklärung des Mechanismus bei der Bildungsreaktion von (3) ist vor allem die Kenntnis der Konformation des Aminoacylchelatsystems und die Konfiguration seiner Ringatome von Bedeutung.

Der Begriff der Konformation - auch Rotationsisomerie genannt - wurde schon 1929 von W.N. Haworth geprägt und fand seine Anwendung hauptsächlich in der organischen Chemie. Erst 1959 haben Corey und Bailer¹²²⁾ Konformationsanalysen von Chelatkomplexen mit Äthylendiaminliganden durchgeführt. Solche Fünfringsysteme nehmen aus energetischen Gründen eine schwache Buckelung ein, so daß die Substituenten entsprechend ihrer Orientierung zur besten Ebene des Rings auch als äquatorial (e) oder axial (a) bezeichnet werden können. Ausschlaggebend für die Energie der jeweiligen gewellten Struktur sind dabei nicht die vektoriellen Abstände von C^1 und C^2 zur X-M-X Ebene (Abb. 3), sondern vielmehr die Torsionswinkel um die C^1-C^2 Achse¹¹⁴⁾: alle symmetrischen und unsymmetrischen Geometrien, deren Grenzfällen in Abb. 3 wiedergegeben werden, sind in Chelatkomplexen mit Äthylendiaminen

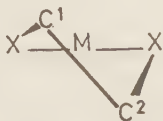
122) E.J. Corey und J.C. Bailer, J.Am.Chem.Soc. 81, 2620 (1959)

und Diphosphinen¹²³⁻¹²⁶⁾ anzutreffen.

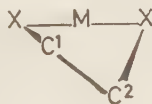
Abb. 3: Energetisch äquivalente δ -Konformationen¹²⁷⁾



a) Symmetrische Konfiguration: $\tau(M-X)$ haben gleichen absoluten Wert und gleiches Vorzeichen.



b) unsymmetrische Konfiguration: $\tau(M-X)$ haben gleiches Vorzeichen jedoch verschiedene absolute Werte



c) unsymmetrische Konfiguration: $\tau(M-X)$ haben entgegengesetzte Vorzeichen und verschiedene absolute Werte

Dementsprechend liegt der Diederwinkel an C4-C5 im vorliegenden Aminoacylchelatkomples mit 40.6° innerhalb des optimalen Bereichs von 36° - 55° ¹²⁸⁾. Der Chelatring nimmt die unsymmetrische δ -Konformation (Abb. 4) ein; die Abweichungen der Ringatome C4 und C5 von der Ebene C3, Mo, N betragen dabei $0.35\text{\AA}$ bzw. $0.94\text{\AA}$.

123) M.C.Hall, B.T. Kilbourn und K.A. Taylor, J.Chem. Soc. A, 2539 (1970)

124) M.A. Busch, A.D.U.Hardy, Lj.M.-Muir und G.A.Sim, J.Chem. Soc. A, 1003 (1971)

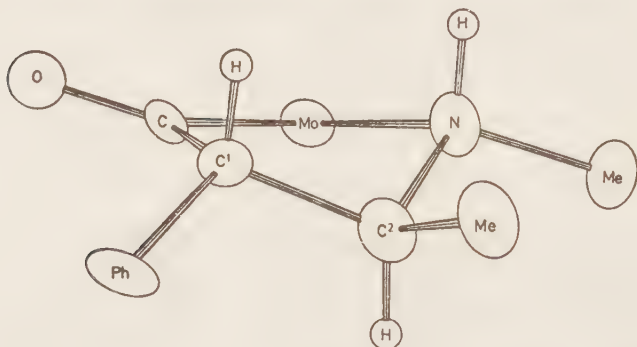
125) I.W.Nowell, S. Rettig und J. Trotter, J.Chem.Soc. Dalton, 2381 (1972)

126) P.Meakin, L.J. Guggenberger und F.N. Febbe, Inorg. Chem. 13, 1025 (1974)

127) Für die Definition der Konformationen siehe: IUPAC, "Nomenclature of Inorg. Chem.", London, 1970, S.75

128) Vgl. Tab. II, l.c. 114 und Tab. 6, l.c. 123.

Abb. 4: δ -Konformation des Aminoacylchelatringsin (3)



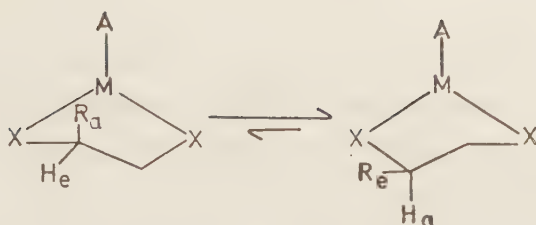
Im Falle eines substituierten Chelatrings hat außerdem die Wechselwirkung mit einem axialen Liganden A (Abb. 5) einen starken Effekt auf die Energie des Heterozyklus. Neuere Rechnungen, die sich vor allem auf NMR- und CD-Daten¹²⁹⁻¹³¹⁾ stützen, sprechen für eine Anreicherung an einem Konformer, in dem der Substituent R die bevorzugte äquatoriale (e) Stellung einnimmt. Die Energieschwelle ist meist jedoch so klein, daß bei Temperaturen über 0°C in der Regel eine Ringinversion leicht erfolgt:

129) B. Bosnich und E.A. Sullivan, Inorg.Chem. 14, 2768 (1975)

130) L.E. Erickson, J.E. Sarneski und C.N. Reilley, Inorg. Chem. 14, 3007 (1975)

131) M. Saburi, Y. Tsujito und S. Yoshikawa, Inorg.Chem. 9, 1476 (1970)

Abb. 5:



Es ist anzunehmen, daß die Fehlordnung, die für einige Fünfring-Chelatkomplexe beobachtet wurde^{112,125}, von derartigen Ringinversionen herrührt. Daß in (3) keine Fehlordnung vorliegt, beweist die Restelektronendichte von maximal 0.3 eA^{-3} (s. Kap. V.2). Die nichtbindenden Wechselwirkungen der Methyl- und Phenylgruppen mit dem Cyclopentadienylliganden sind offenbar so stark, daß nur ein Atropisomer mit der δ -Konformation entsteht, in dem alle Substituenten "auf Lücke" ("staggered") stehen und von der axialen Gruppe wegweisen (Abb.6). Wahrscheinlich ist derselbe Effekt für die Nichtäquivalenz der Cyclopentadienylkohlenstoffatome verantwortlich (s.o.).

Die absolute Konfiguration

Die absolute Konfiguration des Komplexes ergibt sich zwingend aus der Tatsache, daß bei der Synthese des Chelatkomplexes die absolute Konfiguration am Kohlenstoffatom C^2 unverändert bleibt (s.a. Kap. V.1). Die dadurch fest-

gelegte Konfiguration ist in Abb. 6 wiedergegeben; sie entspricht einer ($S_{Mo}, R_N, 1S, 2S$)-Anordnung¹³²⁾. Die Bildung des Chelatkomplexes (Gl. 2) ist somit absolut stereospezifisch abgelaufen. Es soll versucht werden, anhand dieser bemerkenswerten Ergebnisse Aussagen über den Mechanismus der Reaktion abzuleiten¹⁰⁷⁾.

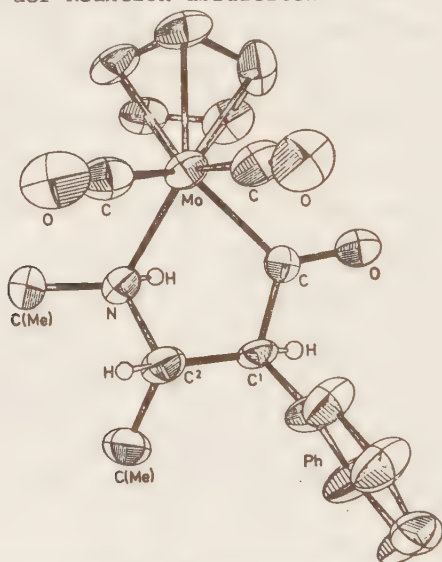


Abb. 6

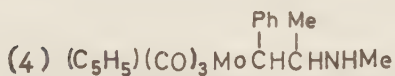
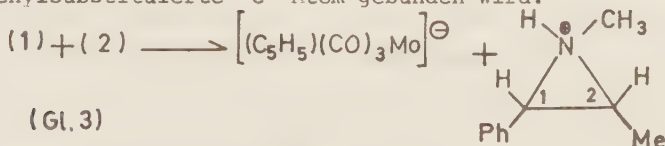
132) Für die Bezeichnung der Konfiguration am Metall wird in Anlehnung an die Nomenklatur in Metallo-
cenen (l.c.133) das Molekül von oben auf die
Cp-Mo Bindungsachse betrachtet.

133) K.Schlögl in: "Topics in Stereochemistry", Vol.I,
Interscience, New York, 1965

Reaktionsmechanismus und Stereochemie

a) Regiospezifische Ringöffnung unter Inversion am C¹

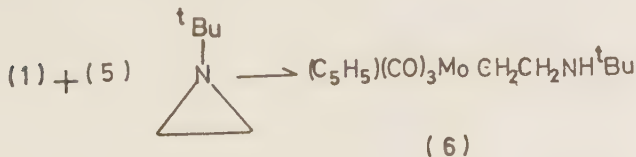
Das Diazirin (2) wird zunächst protoniert und das Carbonylmolybdatanion greift den Heterozyklus nucleophil unter Ringöffnung am C¹-Atom an: die Reaktion verläuft regiospezifisch, da das Molybdän ausschließlich an das phenylsubstituierte C¹-Atom gebunden wird.



Für das intermediäre Auftreten von (4) sprechen zwei

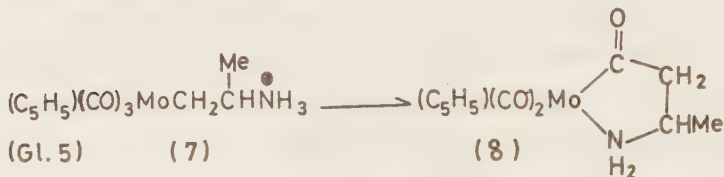
Befunde:

- (i) Bei der Umsetzung von (1) mit dem N-tertiärbutyl-substituierten Aziridin (5) ist der Aminoalkylkomplex (6) das Endprodukt¹⁰⁵:



(Gl. 4)

(ii) Die nach Knoth erhaltene Alkylammoniumverbindung (7) erleidet eine spontane Cyclisierung, die ebenfalls zu einem Aminoacylprodukt (8) führt¹³⁴⁾:



Wahrscheinlich erfolgt auch in diesem Schritt die Inversion am C¹ (R→S); denn einem Bericht von Whitesides und Boschetto zufolge¹³⁵⁾, verläuft die Wanderung der Alkylgruppe zum Carbonyl-C unter Retention (S→S).

b) Asymmetrische Induktion

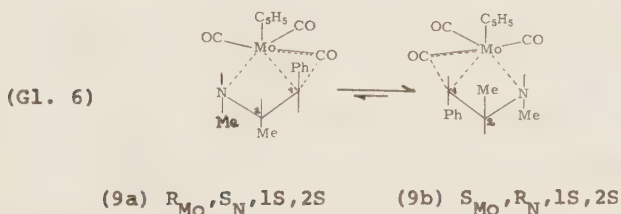
Entscheidend für die Bildung von (3) ist die CO-Insertion und die Koordination des N-Atoms an das Metall, die wahrscheinlich über einen cyclischen Übergangszustand aber nicht notwendigerweise synkron ablaufen müssen. Dabei werden die Konfigurationen an den zwei prochiralen Zentren festgelegt:

134) B. Olgemöller, Diplomarbeit, München 1975

135) G.M. Whitesides und D.J. Boschetto, J. Am. Chem. Soc. 93, 1529 (1971)

(i) am Molybdänatom

Die beiden zueinander diastereoisomeren Übergangszustände (9a) und (9b) bestimmen durch ihre Orientierung die Asymmetrie am Molybdänatom:



Die Lage des Gleichgewichts - und damit das Produktverhältnis von dieser wahrscheinlich kinetisch gesteuerten stereoselektiven Reaktion - bezieht sich auf die sterischen Merkmale der Übergangszustände (9a) und (9b). Dabei läßt sich der Einfluß der Liganden mit einem Ansatz von Ugi und Ruch¹³⁶⁾ abschätzen. Qualitativ läßt sich folgendes erwarten: Die Abstoßung zwischen den besetzten Orbitalen des Cyclopentadienylliganden und der räumlich anspruchsvolleren Phenylgruppe in (9a) sollte sehr viel größer sein als die abstoßende Wechselwirkung des Fünfrings

136) E. Ruch und I. Ugi, Theoret. Chim. Acta 4, 287 (1966)

mit der Methylgruppe in (9b); damit sollte das Gleichgewicht weitgehend auf der rechten Seite liegen.

(ii) am Stickstoff

Durch Koordination ans Metall wird das N-Atom ebenfalls chiral. Hier ist jedoch dem N-Methylsubstituenten in beiden Fällen die Möglichkeit gegeben, dem sterischen Druck des Cyclopentadienylliganden (vgl. Gl. 6) auszuweichen. Erst die Festlegung der Konfiguration am Metallatom (S_{MO}) induziert also die R-Konfiguration des Stickstoffs im Endprodukt.

Die ausgeführten stereochemischen Überlegungen sind streng genommen nur für das kristalline Produkt (3) berechtigt. Es wäre denkbar, daß von allen stereoisomeren Formen (3) die kleinste Löslichkeit besitzt. 1H -NMR Messungen ergaben jedoch keinen Hinweis auf eine Epimerisierung des Komplexes in Lösung: es tritt nur ein scharfes Signal für die C_5H_5 -Protonen auf, das sich bei der Bestimmung der optischen Reinheit von Diastereoisomeren dieses Komplextyps als charakteristisch erwies¹³⁷⁾.

137) H. Brunner und W.A. Herrmann, J.Organomet.Chem. 74, 423 (1974)

Das Ausmaß der Metall-Metall Wechselwirkung in zwei "metal clusters" wurde durch Röntgenbeugungsanalyse aufgeklärt. Die Strukturbestimmung eines koordinierten Carbens und N-Isonitrils lieferte Argumente für die Art der Stabilisierung durch Koordination dieser im freien Zustand reaktiven bzw. labilen Verbindungen. Bei Kenntnis der absoluten Konfigurationen an vier chiralen Zentren eines Komplexmoleküls wurde der Reaktionsmechanismus seiner Bildung diskutiert.

Sämtliche Strukturen wurden nach der konventionellen Schweratommethode gelöst. Die hierfür benötigten Programme wurden für den Rechner TR 440 angepaßt.

Im Di- μ -sulfidobis(sulfidocyclopentadienyl-molybdän(V)) (Pbca, $R_w = 0.044$, $R_1 = 0.094$) bilden die Metallatome mit den Brückenschweifelliganden einen planaren Vierring (Abb. 1). Der Mo-Mo Abstand (2.912 Å) und vor allem der spitze Winkel am Schwefel ($\angle \text{Mo-S-Mo} = 78.3^\circ$) deuten auf eine bindende Mo-Mo Wechselwirkung

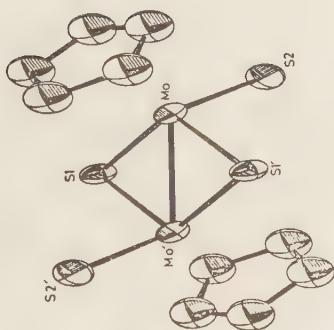


Abb. 1

hin. Der Komplex liefert das erste Beispiel eines terminal gebundenen Schwefelatoms in einer metallorganischen Verbindung. Die Bindungsordnung wird für die beobachtete Mo-S_{terminal} Bindungslänge (2.144Å) auf 2.5 geschätzt.

Im Octacarbonyl-bis (pentamethylendiazirin)-dimolybdän (O) (Pbca, $R_w = 0.034$, $R_1 = 0.041$) bilden die Molybdänatome mit den N-Brückenliganden ebenfalls einen planaren Ring (Abb.2). Dadurch entsteht jedoch ein sehr großer Mo-Mo Abstand (4.562Å), der mit Sicherheit eine direkte Metall-Metall Wechselwirkung ausschließt. Eine deutliche Verkürzung der Mo-C(transco) Bindung ($\bar{d} = 1.94\text{Å}$) gegenüber

*** OCTACARBONYL-BIS (PENTAMETHYLENDIAZIRIN) DIMOLYBDÄN (O) ***

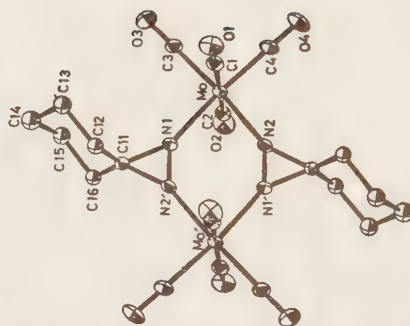


Abb. 2

der Mo-C(cisCO) Bindung ($\bar{d}=2.03\text{\AA}$) zeigt, daß der Diazirinligand in erster Linie als Donor fungiert. Parallel zum Elektronenentzug aus dem Dreiring findet eine signifikante Aufweitung der N-N Bindung ($1.301\text{\AA}$) statt.

Das Tetrakis(oxazolidin-2-yliden)palladium(II)-dichlorid ($p_2/c, R_1=0.050, R_w=0.052$) ist das erste Beispiel eines homoleptischen Tetrakiscarbenkomplexes (Abb. 3). Die kurzen C(Carben)-N und C(Carben)-O Abstände ($\bar{d}_{C-N}=1.29\text{\AA}, \bar{d}_{C-O}=1.32\text{\AA}$) sowie die relativ lange Pd-C(Carben) Bindung ($2.02\text{\AA}$) sprechen für eine starke Elektronen-delokalisierung im N $\cdots$ C $\cdots$ O Bereich zum Zwecke der Stabilisierung des metallkoordinierten aber nicht metallstabilisierten Carboniumions.

Abb. 3:

Molekülstruktur des homoleptischen Tetrakiscarbenkomplexes mit intramolekularen N-H...Cl Brückenbindungen

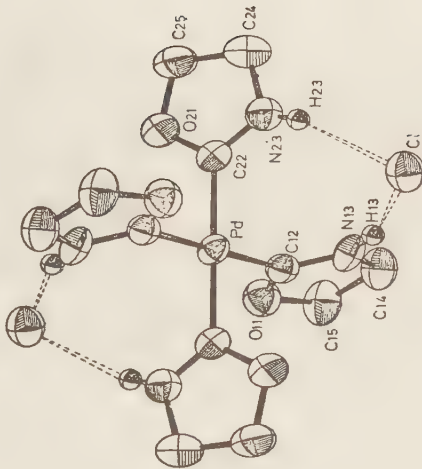
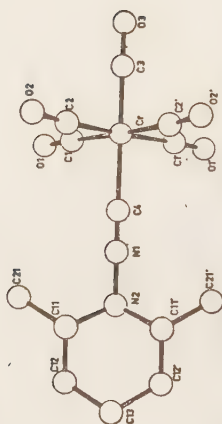


Abb. 4

Pentacarbonyl(N-Isocyan-2,6-dimethylpiperidin)chrom(0)
(Projektion auf die yz -Ebene)

stoffbrücken zu den N-Atomen gebunden ($\bar{d}_{N..Cl} = 3.20 \text{ \AA}$).

Im Pentacarbonyl(N-isocyan-2,6-dimethylpiperidin)-chrom(0) (Pnma, $R=0.12$) ist das Zentralatom pseudooktaedrisch von fünf Carbonylgruppen und einem N-Isonitrilliganden umgeben (Abb. 4). Die großen Differenzen in den Cr-C(CO) Abständen für die cis- und transständigen Carbonylliganden ($\bar{d}_{\text{Cr-C(cisCO)}} = 1.90 \text{ \AA}$, $\bar{d}_{\text{Cr-C(transCO)}} = 1.79 \text{ \AA}$) sowie der kurze $\text{C}\equiv\text{N}$ -Abstand

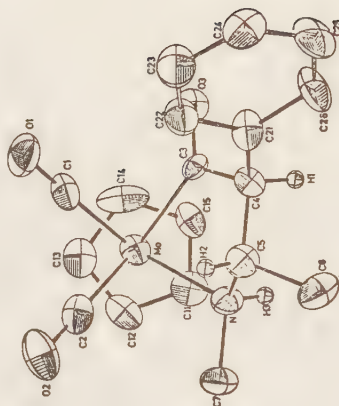


Abb. 5

(1.104Å) weisen auf einen starken Donor-Effekt des N-Isonitrilliganden hin. Die nicht-lineare C-N-N Anordnung ($\angle \text{C-N-N} = 162^\circ$) spricht jedoch möglicherweise für eine gewisse $\text{Cr} \rightarrow \text{C}(\text{Isonitril})$ Rückbindung.

Der h^5 -Cyclopentadienyldicarbonylmolybdän-Chelat Komplex kristallisiert in der chiralen Raumgruppe $P 4_3 2_1 2$ ($R_1 = 0.056$, $R_2 = 0.055$), die das Vorliegen von Enantiomeren ausschließt. Die absolute Konfiguration der Verbindung wurde aufgrund der Kenntnis der Konfiguration an einem Kohlenstoff (C_5 in Abb. 5) ermittelt. Die einzelnen Moleküle werden im Kristall durch Wasserstoffbrücken zwischen N und O3 miteinander verbunden. ($\text{N-H} \cdots \text{O} = 2.91\text{\AA}$).

Die Bildungsreaktion des Komplexes erfolgte unter vollständiger asymmetrischer Induktion an zwei prochiralen Zentren (R_N und S_{MO}). Anhand der aufgeklärten Struktur des Produktes wurde angenommen, daß die sterischen Gegebenheiten im Übergangszustand den stereospezifischen Reaktionsablauf bedingt haben.

Für den chiralen Chelatring wurde die δ -Konformation gefunden, in der die drei Substituenten die energetisch günstigen äquatorialen Positionen einnehmen.

Anhang

Liste der verwendeten Rechenprogramme

New ANGSET¹³⁾

Programm zur Berechnung von Zellparametern eines Kristalls und von seinen Orientierungsparametern auf einem Diffraktometer

TRANS¹⁶⁾

Das Programm TRANS dient dazu, den Datensatz auf die asymmetrische Einheit zu transformieren.

Zusätzlich zu den durch die Raumgruppe bedingten systematischen Auslöschungen gelten jene Reflexe als unbeobachtet, bei denen das Verhältnis Untergrund/integrale Intensität größer als ein Grenzwert Q ist. Q ist ein wählbares Quotient, der üblicherweise auf 0.65-0.90 festgesetzt wird.

Die "beobachteten" Strukturdaten werden nach ihren hkl-Indizes in eine dreidimensionale Matrix eingeordnet. Dabei werden symmetriebezogene Reflexe im gleichen Feld gespeichert und gemittelt.

Schließlich werden die Reflexdaten (F_o und σ sind auf ein Fünftel reduziert) nach steigenden hkl-Indizes

im Eingabeformat für TUMXR und ORFLSD gestanzt.

MIRAGE¹⁹⁾

Das Programm MIRAGE ist ein Vektorprogramm zur Berechnung von Atomkoordinaten und dient insbesondere zur Ermittlung der Koordinaten eines "rigid body".

ORFLSD²¹⁾

Ein Programm zur Verfeinerung von Atomparametern durch Rechnung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate. Das Programm berücksichtigt u.a. die anomale Dispersion der Atome. Planare Ringe regulärer Geometrie können als "rigid body" verfeinert werden.

Die zitierten Programme sind in Fortran-Sprache und wurden für den Rechner TR440 der Fa. Telefunken angepaßt.

Ferner bestehen Zugriffe zu folgenden Rechenprogrammen:

AED¹⁴⁾ Ein Algol-Programm für die Datenreduktion

TUMXR¹⁷⁾ Aus diesem System stammen die Algol-Programme für Patterson- und (Differenz-) Fouriersynthesen sowie das Algol-Verfeinerungsprogramm, das die Standardabweichungen für Abstände und Winkel angibt.

- ORTEP²³⁾ Ein Fortran-Programm, das Abstände und Winkel berechnet und Moleküle überdeckungsfrei zeichnet.
- XANADU³⁹⁾ Ein Programmteil zur Anpassung eines Satzes von Atomen auf eine beste Ebene.

Das Leibniz-Rechenzentrum der Bayerischen Akademie der Wissenschaften stellte Rechenzeit und die Deutsche Forschungsgemeinschaft Personalmittel zur Verfügung.

Lebenslauf

Anh Thu Liu, geb. Bui thi

Geburtsdatum: 17. 6. 47

Geburtsort: Vu xa, Haiduong, Vietnam

Eltern: Bui tuong Chung und Ngo thi Qui

Ausbildung:

1954 - 1965 Gymnasium in Saigon

13.4.1965 "Baccalauréat" (Reifeprüfung)

1966 - 1972 Studium der Chemie an der Universität München, Bayerisches Staatsstipendium

3.10.1968 Diplomchemikervorprüfung

10.2.1972 Diplomchemikerhauptprüfung

2. 1.1973 Abschluß der Diplomarbeit

Januar 1973 -

August 1976 Dissertation

ab September 1976 Rutgers School of Chemistry,
State University of New Jersey

